

Faculté de génie

Département de génie chimique et biotechnologique

MODÉLISATION D'UN RÉACTEUR DE REFORMAGE CATALYTIQUE À SEC DU MÉTHANE ET DU DIOXYDE DE CARBONE

Mémoire de maîtrise

Spécialité : génie chimique

Khalid OUAKARAME

Jury : Pr Jean-Michel LAVOIE (directeur)

Pr Jocelyn VEILLEUX

Dr Micaël Boulet

À mon père, à ma mère et à ma femme

“L’imagination est plus importante que le savoir.” (Einstein)

RÉSUMÉ

L'épuisement des ressources fossiles et le besoin de réduire les émissions de gaz à effet de serre incite la recherche de nouvelles sources d'énergie renouvelables et moins coûteuses. La biomasse, par son abondance, est une filière intéressante pour le remplacement du pétrole. Toutefois, la voie thermochimique de conversion de la biomasse se heurte à la production de sous-produits tels le méthane et le CO_2 nécessitant une optimisation pour devenir acteur principal dans la production de biocarburants. Cette situation énergétique et environnementale impose de trouver des procédés de valorisation du méthane et du dioxyde de carbone, principaux composants du biogaz. Ces deux gaz sont très abondants en réserves naturelles mais également produits par l'activité humaine. Dans cette optique, il est important de trouver un moyen de transformation rapide, efficace et abordable. Le reformage à sec est une technique qui permet la conversion catalytique de ces deux gaz.

Un réacteur de reformage à sec est actuellement en service au laboratoire de la chaire de recherche du professeur Jean-Michel Lavoie et les résultats à ce point démontrent une conversion du dioxyde de carbone et du méthane de l'ordre de 99 %. Ce projet de maîtrise vise à appuyer ces résultats et apporter des explications à certains phénomènes thermodynamiques et de cinétique réactionnelle. Ce projet consiste à faire un modèle CFD des réactions ayant lieu dans la zone catalyseur. Les conversions obtenues par ce modèle ont été validées par les résultats obtenus expérimentalement. Une différence de 3% entre le modèle et l'expérience a été obtenue. En effet, Pour une conversion de 91% expérimentale en dioxyde de carbone, on obtient une conversion de 88% avec le modèle CFD.

Mots-clés : modélisation, CFD, reformage, sec, cinétique, catalytique, méthane, CO_2

REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait pas pu être possible sans la motivation, l'orientation et les défis présentés par mon directeur de recherche le Pr Jean-Michel Lavoie. Au cours des deux dernières années, il a continuellement fait preuve d'ouverture d'esprit face à mes idées tout en favorisant mon développement professionnel et personnel. J'aimerais exprimer mon éternelle gratitude envers le Pr Esteban Chornet, fondateur d'Enerkem, pour son soutien technique vis-à-vis ce projet pouvant être implémenté dans le processus de gazéification de la compagnie. De plus, je suis reconnaissant pour tout le support et l'apprentissage m'ayant été fourni par le Dr Micael Boulet et le Dr Tommaso Melchiori en matière de modélisation et de cinétique réactionnelle respectivement.

Ce projet de recherche a été réalisé grâce aux soutiens financiers et matériels d'Enerkem, du CRSNG, du CRIBIQ, d'Hydro-Québec, du CRIEC-B et de CRB innovations. Je tiens également à souligner la contribution de Raynald Labrecque, chercheur chez Hydro-Québec, pour la mise sur pied initiale du projet et son encadrement continu. La Dr Ingrid Zamboni et Alexandre Beaulieu Maillé, pour leurs conseils et leur assistance dans la détermination et l'exécution des essais à la source des résultats présentés dans ce mémoire ainsi que Serge Gagnon pour son appui et sa contribution dans l'automatisation et la régulation des bancs d'essais.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	I
REMERCIEMENTS	II
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VII
1. INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Problématique	3
1.3 Objectifs du projet de recherche	5
1.4 Intérêts économiques et bénéfiques	6
1.5 Contribution originale	8
1.6 Plan de document	9
2. ÉTAT DE L'ART	10
2.1 Contexte général	10
2.2 Techniques de reformage du méthane	11
2.3 Catalyseurs utilisés dans le reformage à sec	14
2.4 Effet de la température et de la pression	16
2.4.1 Effet de la température	16
2.4.2 Effet de la pression	16
2.5 Mécanisme réactionnel pour l'étude cinétique	17
3. CONCEPTION	20
3.1 Banc d'essai expérimental	20
3.2 Modélisation de l'écoulement fluide-dynamique et thermique	24
3.2.1 Conditions frontières	24
3.2.2 Maillage	25
3.2.3 Théories des phénomènes de transport des espèces	27
3.3 Modélisation de la cinétique réactionnelle	34
3.3.1 Estimation de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel :	36
3.3.2 CFD de la zone catalyseur	40
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	40
4.1 Résultats expérimentaux et discussion	40
4.1.1 Résultats des essais d'activation du catalyseur	41
4.1.2 Étude cinétique avec un catalyseur activé	42
4.1.3 Étude cinétique avec un catalyseur non activé	48
4.2 Estimation de l'énergie d'activation	52
4.2.1 Estimation de l'énergie d'activation pour un catalyseur activé	52
4.2.2 Estimation de l'énergie d'activation pour un catalyseur non activé	55
4.3 Résultats de la modélisation par CFD	57
4.3.1 Modélisation de la zone de mélange	57
4.3.2 Modélisation de la zone catalyseur	62

5 MISE À L'ÉCHELLE	63
5.1 Choix du diamètre.....	64
5.2 Calcul de la longueur	65
5.3 Recommandation pour le design.....	67
6. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	69
LISTE DES RÉFÉRENCES.....	72
ANNEXE A – Courbes de calibration du GC	77
ANNEXE B – Diagramme de chaudron	78
ANNEXE C – Évolution des concentrations dans la zone catalyseur.....	79
ANNEXE D – Bilan énergétique de la réaction de reformage en fonction du débit.....	80

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Diagramme d'écoulement simplifié d'Énerkem	5
Figure 2 : Diagramme d'écoulement d'Énerkem incluant l'unité de reformage à sec	6
Figure 3 : Laine d'acier	7
Figure 4 : Prix du méthane au cours des dernières années	8
Figure 5 : Répartition des réserves de gaz naturel en 2006	11
Figure 6 : Tableau périodique indiquant les métaux de transition à l'intérieur du cercle rouge.....	14
Figure 7 : Pourcentage de formation de carbone. $CH_4/H_2=95/5$	15
Figure 8 : Conversion du méthane en fonction de la pression et la température.....	17
Figure 9 : Banc d'essai expérimental comportant un réacteur en quartz à gauche et en inconel 625 à droite	20
Figure 10 : Configuration géométrique du réacteur de reformage à sec	21
Figure 11 : Rondelle perforée.....	22
Figure 12 : Digramme d'écoulement du banc d'essai expérimental	23
Figure 13 : Géométrie 3D du réacteur de reformage à sec	24
Figure 14 : Conditions frontières de la zone de mélange	24
Figure 15 : Maillage de la zone de mélange.....	26
Figure 16 : Maillage de l'entrée du réacteur.	26
Figure 17 : Maillage de la zone catalyseur, avec zoom sur l'entrée du catalyseur.	27
Figure 18 : Séquence de déroulement des opérations du programme 'reactor fitting'.....	39
Figure 19 : Séquence de déroulement de la simulation de la zone catalyseur.....	40
Figure 20 : Évolution de la conversion au cours de l'activation du catalyseur	42
Figure 21 : Évolution de la conversion en fonction du temps avec un catalyseur activé.....	44
Figure 22 : Évolution de la conversion en fonction de la température avec un catalyseur activé	44
Figure 23 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse de carbone.....	45
Figure 24 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse d'oxygène	46
Figure 25 : Courbe d'équilibre de la réaction de Boudouard	47
Figure 26 : Analyse DRX du catalyseur après l'essai de cinétique. B est le bas du catalyseur, M B est le milieu bas, M H est le milieu haut et H est le haut du catalyseur.....	48
Figure 27 : Évolution de la conversion en fonction de la température pour un catalyseur non activé.....	49
Figure 28 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse de carbone.....	50
Figure 29 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse d'oxygène	51
Figure 30 : Graphique présentant le lissage entre les conversions calculées et celles expérimentales pour un catalyseur activé.....	52
Figure 31 : Graphique présentant le lissage entre les fractions molaires calculées et celles expérimentales pour un catalyseur activé.....	53

Figure 32 : Graphique présentant le lissage entre les conversions calculées et celles expérimentales pour catalyseur non activé.....	55
Figure 33 : Graphique présentant le lissage entre les fractions molaires calculées et celles expérimentales pour un catalyseur non activé.....	55
Figure 34 : Résultats CFD montrant l'évolution de la fraction molaire de CO ₂ dans la zone de mélange.....	58
Figure 35 : Résultats CFD montrant la température des espèces le long de la zone de mélange.....	58
Figure 36 : Géométrie de la zone de mélange, incluant deux chicanes pour améliorer le transfert de chaleur et le contact entre les espèces.....	59
Figure 37 : Géométrie de la zone de mélange, incluant deux chicanes et une connexion en T pour améliorer le transfert de chaleur et le contact entre les espèces.....	59
Figure 38 : Résultats CFD montrant l'évolution de la fraction molaire de CO ₂ dans la zone de mélange. À gauche, la configuration avec deux chicanes. À droite la configuration incluant la connexion en T.	60
Figure 39 : Résultats CFD montrant l'évolution de la température des espèces dans la zone de mélange. À gauche, la configuration avec deux chicanes. À droite la configuration incluant la connexion en T.	60
Figure 40 : Image montrant l'installation des chicanes sur l'électrode.....	61
Figure 41 : Résultats CFD montrant le profil de température dans la zone catalyseur de 2 pouces de diamètre.....	62
Figure 42 : Résultats CFD de la conversion de CO ₂ dans la zone catalyseur ayant un diamètre de 2 pouces.....	63
Figure 43 : Résultats CFD de la conversion de CO ₂ dans la zone catalyseur ayant un diamètre de 1 pouce.....	64
Figure 44 : Résultats CFD de la conversion de CO ₂ dans la zone catalyseur ayant un diamètre de 3 pouces.....	64
Figure 45 : Séquences de déroulement du programme de mise à l'échelle.....	66
Figure 46 : Courbes de calibration du GC.....	77
Figure 47 : Diagramme de Chaudron.....	78
Figure 48 : Évolution des concentrations des espèces dans la zone catalyseur. En haut catalyseur activé. En bas catalyseur non activé.....	79
Figure 49 : Énergie nécessaire pour la réaction de reformage à sec en fonction du débit.	80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Réactions de reformage à sec du CH ₄ et CO ₂ (Khoshtinat et al. 2011).	19
Tableau 2: Caractéristiques de l'inconel 625 obtenues par CES «material selector»	20
Tableau 3 : Données expérimentales pour la variation de température.....	43
Tableau 4 : Valeurs estimées des énergies d'activation et de la constante d'Arrhenius	54
Tableau 5 : Valeurs estimées des énergies d'activation et de la constante d'Arrhenius	56
Tableau 6 : Tableau indiquant la variation de la température au centre du catalyseur en fonction du diamètre	65
Tableau 7 : Longueur du réacteur de reformage en fonction du débit	66
Tableau 8 : Énergie nécessaire pour la réaction de reformage à sec en fonction du débit incluant la partie électrique	80

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
CFD	Calcul fluïdo-dynamique
RDC	Recherche et développement coopératif
SYNGAS	Gaz de synthèse
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada

1. INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Enerkem Inc. est une compagnie québécoise développant une technologie spécialisée dans le domaine de la gazéification le tout à fin de convertir les matières résiduelles non recyclables à base de carbone en éthanol cellulosique, en biométhanol, ainsi qu'en d'autres produits chimiques renouvelables. Leur technologie a été mise à l'épreuve pour la conversion en gaz de synthèse de différents produits provenant de déchets tels que les résidus municipaux solides, les plastiques mélangés non recyclables, la biomasse résiduelle générée par l'activité forestière et agricole ainsi que plusieurs autres flux résiduels carbonés. Ce dernier est ensuite employé dans la production d'énergie thermique ou pour la synthèse catalytique de biocarburants (méthanol et éthanol principalement) et autres produits chimiques de spécialités (Chornet & Lynch, 2011).

L'une des technologies actuellement développée chez Enerkem Inc. et ses partenaires est le reformage catalytique à sec du méthane avec le dioxyde de carbone pour produire ce syngaz (une combinaison de monoxyde de carbone et d'hydrogène). Cette technologie est le fruit d'une étude menée en collaboration entre l'Université de Sherbrooke, CRB Innovations et Hydro-Québec et s'inscrit dans le cadre d'une subvention octroyée par le CRSNG et dans le cadre de son concours RDC. Cette technologie emploie un catalyseur à base d'acier hétérogène et deux électrodes générant un courant électrique à l'intérieur de ce dernier.

Le reformage à sec du méthane permet la réduction partielle du CO₂ ainsi que l'oxydation partielle du méthane selon l'équation suivante (Lavoie, 2014):



Or, plusieurs réactions secondaires tel que la réaction de Boudouard (équation 2), le craquage du méthane (équation 3) et la réaction du gaz à l'eau inverse (équation 4) accompagnent la production du syngas :





Ces réactions secondaires sont à l'essence même du défi que pose l'application industrielle du reformage catalytique à sec du méthane. La réaction de Boudouard est favorisée à des températures inférieures à 700°C à pression atmosphérique. La réaction de craquage du méthane, quant-à-elle, est favorisée à des températures au-dessus de 557°C à pression atmosphérique. Dans ce cas, ces réactions entraînent la formation d'un dépôt de carbone qui, en grande quantité, peut entraîner une désactivation du catalyseur. De plus, la forte endothermicité de la réaction impose un fort investissement énergétique (température de réaction plus élevée), ce qui peut également entraîner le frittage du catalyseur ou la formation de spinelles inactifs (Luengnaruemitchai & Kaengsilalai, 2008; Pakhare & Spivey, 2014; Wang, Lu, & Millar, 1996). Finalement, il est important de mentionner que la réaction du gaz à l'eau inverse accompagne les réactions susmentionnées (Pakhare & Spivey, 2014).

Par ailleurs, le reformage à sec du méthane est un procédé endothermique favorisé par les hautes températures des procédés de gazéification (Chattanathan, Adhikari, & Taylor, 2012). Les technologies développées par Enerkem Inc., opèrent généralement entre 800-1000°C pour maximiser la formation de gaz de synthèse et une conversion équilibrée des réactifs (Pakhare & Spivey, 2014; Ross, 2005; Wang et al., 1996). La mise au point de cette nouvelle technologie permettrait à la compagnie de capturer le maximum de carbone de la matière première, la réduction des émissions de CO₂ et en ferait également un pionnier dans l'industrialisation d'un tel procédé.

Ce projet de maîtrise vise à appuyer le développement de la technologie de reformage à sec plus particulièrement pour la compréhension des phénomènes thermodynamiques et cinétiques. Les travaux qui seront présentés ici cibleront la mise en place d'un modèle CFD capable de valider les résultats expérimentaux. Le modèle CFD jumelé avec les paramètres cinétiques servira à appuyer la mise à l'échelle. À la fin de ce document, des propositions de designs seront présentées pour différents débits d'opération.

1.2 Problématique

Tel que mentionné précédemment, le procédé industriel d'Enerkem Inc. de production du méthanol débute par une étape de gazéification de la biomasse. Cette opération produit du gaz de synthèse, mais également des alcanes à courtes chaînes, principalement du méthane accompagné de dioxyde de carbone. Malgré que 55% des produits obtenus par ce procédé soient de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, appelées les "molécules précieuses" chez Enerkem Inc., 30% de la composition restante est en fait du CO₂ et 1-15% des alcanes à courtes chaînes. Considérant cette faible majorité de produits d'intérêt ainsi que cette grande proportion de produits indésirables comportant une source de carbone, le reformage à sec est une opportunité pour valoriser ces sous-produits en les convertissant en gaz de synthèse, donc plus d'éthanol par tonne de biomasse.

Dans une perspective industrielle, les procédés de vaporeformage et d'autoreformage du méthane offrent la possibilité de valoriser les alcanes (toutefois, ces techniques nécessitent généralement des conditions opératoires plus extrêmes que le reformage à sec du méthane, impliquant ainsi des installations plus complexes au détriment de l'aspect économique et de la rentabilité d'un tel procédé). Ainsi, durant les deux dernières décennies, le reformage à sec du méthane a suscité beaucoup d'intérêt, bien qu'aucune application industrielle ne soit actuellement en service (Lavoie, 2014). De ce fait, la compréhension des phénomènes thermiques, chimiques et cinétiques régissant cette réaction s'avère primordiale en vue de l'industrialisation, l'adaptation, l'amélioration ou la mise à l'échelle de ce procédé. Pour ces raisons, la modélisation de ce type de réaction catalytique pourrait représenter un apport positif pour l'avancement des recherches et permettra de simuler la réaction avec le modèle choisi et ainsi d'atténuer l'impact économique qu'impliquerait la mise en place de plusieurs prototypes industriels onéreux.

Cependant, l'industrialisation d'un tel procédé est freinée par le manque d'un catalyseur abordable et résistant à la désactivation et capable de réduire significativement les barrières énergétiques (Alavil, Sahebdehfar, & Yan, 2006; Er-Rbib, Bouallou, & Werkoff, 2012; Muraza & Galadima, 2015; Rostrup-Nielsen, 2000; Wang et al., 1996). De plus, la demande énergétique

est comparable au vaporeformage et à l'autoreformage puisqu'ils fonctionnent quasiment aux mêmes conditions opérationnelles. Toutefois, le pouvoir oxydant de la vapeur d'eau versus le dioxyde de carbone, donne des avantages au vaporeformage.

Labrecque & Lavoie (2011) ont récemment rapporté des conversions du CO_2 avoisinant les 85% à une température de 800°C lors du reformage à sec du méthane en présence d'un courant électrique. Ces résultats attestent de l'importance de faire une modélisation du prototype élargi de ce réacteur afin de comprendre davantage les mécanismes de cette unité de reformage. Selon cette étude, le rapport entre le méthane et le dioxyde de carbone est un facteur important pour trouver les conditions opératoires les plus adéquates pour une conversion maximale en dioxyde de carbone et en méthane.

Cette modélisation visera dans un premier temps à décrire l'écoulement des fluides et le transfert thermique en vue d'apporter des éclaircissements quant à l'évolution des espèces à l'intérieur du réacteur. De même, une variation des conditions d'opération serait judicieuse pour voir leurs effets sur le pourcentage de conversion du dioxyde de carbone et sur la consommation énergétique du réacteur. Toutefois, certains aspects de la réaction, telle que la formation d'un dépôt de carbone responsable de la désactivation du catalyseur semble être difficiles à prédire via un modèle CFD.

Dans la procédure modélisation, le maillage du réacteur est une étape cruciale et la qualité de la modélisation en est tributaire. L'objectif du maillage est de représenter un système global défini en le fragmentant en une multitude de petits systèmes aux frontières délimitées. Cette représentation spatiale d'un milieu continu ou la modélisation géométrique d'un domaine par des éléments finis nécessite la compréhension des facteurs qui définissent la qualité du maillage. Par exemple, le choix du type de mailles, la distribution de celles-ci ainsi que leur quantité sont des facteurs à prendre en considération lors du maillage.

Par ailleurs, l'optimisation des conditions d'opération du réacteur sous sa forme actuelle permettra idéalement d'atteindre des conversions se rapprochant de celles de l'équilibre, c'est-à-dire une conversion quasi-totale à 950°C du CH_4 et du CO_2 . De plus, lorsque les résultats de

simulation concorderont avec les essais expérimentaux sur les bancs d'essai, une éventuelle mise à l'échelle et une prédiction des performances quantitatives du réacteur seront nécessaires pour passer à la conception d'un réacteur pilote. Ainsi, il est envisagé que le modèle CFD permettra d'éviter des investissements au niveau de la conception d'un nouveau réacteur et les coûts qui y sont reliés.

1.3 Objectifs du projet de recherche

Avant de parler des objectifs, il serait judicieux de commencer par voir le diagramme d'écoulement du collaborateur industriel :

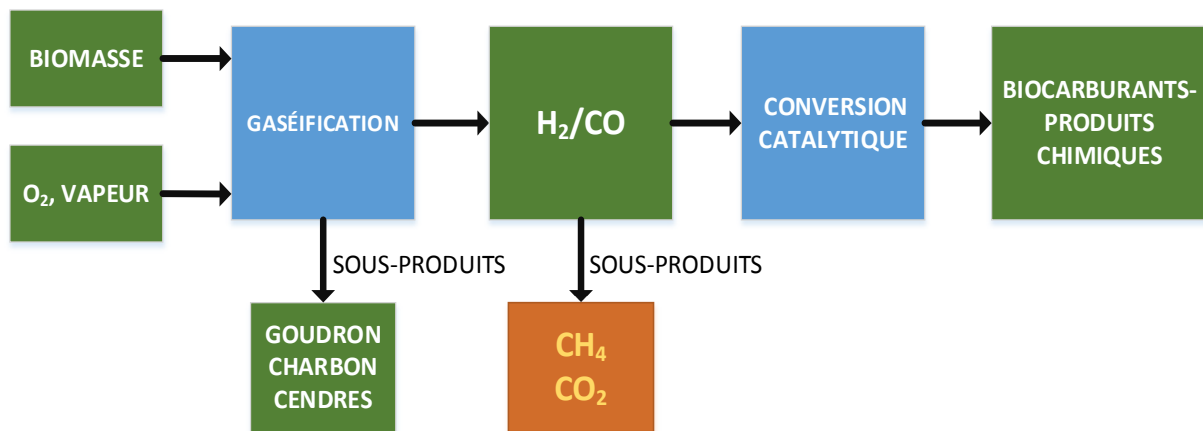


Figure 1: Diagramme d'écoulement simplifié d'Énerkem

Selon le diagramme d'écoulement de la figure 1, l'objectif principal de la gazéification est de produire du gaz de synthèse, un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, mais on génère aussi des sous-produits liquides tel le goudron, des sous-produits solides tels le charbon et les cendres et finalement des sous-produits gazeux tels le méthane et le CO₂. Dans un souci d'augmenter le rendement et l'efficacité du procédé, il est primordial de récupérer ces sous-produits gazeux.

Pour ce faire, le reformage à sec est une des techniques les plus prometteuses. En effet, en installant une unité de reformage à sec, cela va permettre de convertir la quasi-totalité du

méthane avec la quantité nécessaire en CO_2 . En réalisant ceci, on va augmenter le rendement en gaz de synthèse tel que montré dans la figure 2 :

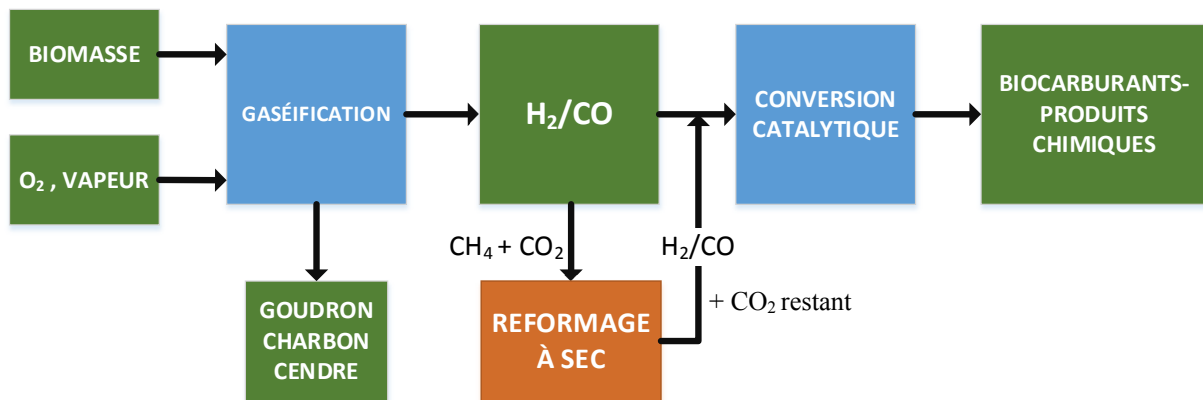


Figure 2 : Diagramme d'écoulement d'Énerkem incluant l'unité de reformage à sec

Donc, l'objectif principal de ce projet de maîtrise est de proposer un design pour une unité pilote de reformage à sec. Pour atteindre cet objectif, il faut comprendre les phénomènes de transport et de transfert de chaleur qui se font dans le réacteur ainsi que la cinétique des réactions chimiques. Par conséquent, l'objectif principal est divisé en plusieurs étapes :

- Optimiser le mélange et le transfert de chaleur dans le réacteur actuel de reformage à sec pour atteindre un débit de 20 L/min.
- Faire une étude cinétique des réactions impliquées dans le reformage à sec.
- Proposer un design pour une mise à l'échelle pour une unité industrielle de 400 L/min.

1.4 Intérêts économiques et bénéfiques

Le projet de maîtrise est un projet prometteur. Il présente des avantages économiques, sociaux économiques et environnementaux. Plusieurs points d'intérêt économique et environnemental peuvent être cités :

Valorisation des produits secondaires de la gazéification : Le dioxyde de carbone et le méthane sont des sous-produits de la gazéification. La valorisation de ces deux produits en gaz de synthèse constitue un avantage économique et environnemental, d'une part, par

l'augmentation du rendement et de la production, et d'autre part, par la réduction des émissions de CO_2 et de CH_4 dans l'atmosphère. Selon la figure 2, le méthane et le CO_2 vont alimenter l'unité de reformage à sec (en orange) pour produire plus de gaz de synthèse.

Catalyseur efficace et à prix abordable : Un catalyseur est un moyen efficace pour réduire l'énergie d'activation d'une réaction. Le catalyseur utilisé dans ce projet n'est que de la laine d'acier conventionnelle représentée dans la figure 3. Ce catalyseur a permis d'obtenir des conversions qui avoisinent ceux de l'équilibre. Mis à part qu'il n'est pas cher, ce catalyseur a montré qu'il est viable et efficace. En effet, des essais de plus de 200 heures avec ce catalyseur ont permis d'obtenir des conversions du méthane et CO_2 en CO et H_2 au-delà de 95%. Il est important de noter que ce catalyseur nécessite une activation de 7 heures selon une technique brevetée.



Figure 3 : Laine d'acier [Home Hardware 2015]

Coût du méthane abordable : Le reformage à sec est une réaction entre le méthane et le CO_2 . Ces deux gaz à effet de serre sont les plus connus et représentent les réactifs du reformage à sec. En voilà une opportunité ! Non seulement pour Enerkem, mais aussi pour n'importe quelle industrie qui produit du gaz carbonique. En ajoutant du gaz naturel, on aura le mélange réactif du reformage à sec. Le prix du gaz naturel est plus au moins abordable dans ces dernières années, son prix avoisine le 3,01\$ par 1000 pi^3 . À titre d'exemple, les cimenteries présentent une émission très forte en gaz carbonique qu'on pourrait faire réagir avec du gaz naturel pour produire du gaz de synthèse. Plusieurs avantages à faire cet investissement : réduire les émissions en CO_2 , récupérer la chaleur à la sortie du four rotatif pour servir la réaction de reformage à sec.

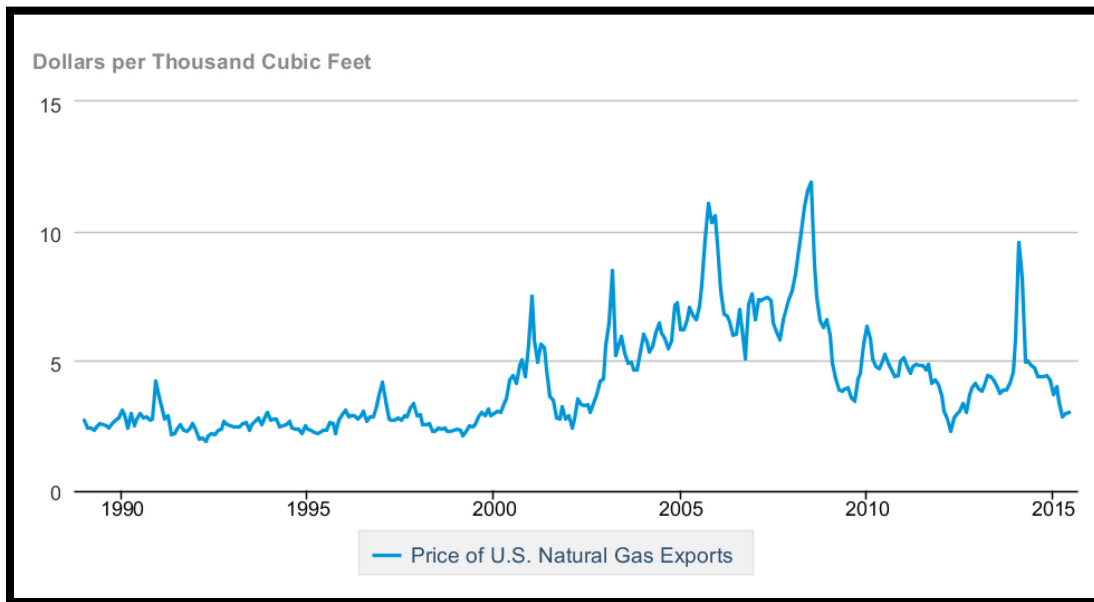


Figure 4 : Prix du méthane au cours des dernières années [EIA-open-data 2015]

1.5 Contribution originale

Le reformage à sec du méthane est une des techniques les plus récentes de reformage thermochimique du méthane. Elle permet de faire réagir deux gaz à effet de serre pour en produire un biocarburant en bout de ligne. Jusqu'à ce jour aucune unité industrielle n'a vu le jour. Dans l'objectif de faire une mise à l'échelle en premier lieu et une unité pilote en second lieu, il est nécessaire de comprendre les écoulements des fluides, les transferts thermiques ainsi que la cinétique qui régit cette réaction. La contribution originale de ce projet est de fournir le modèle qui permettrait de designer une première unité pilote du reformage à sec.

Par ailleurs, un nouveau brevet a été émis pour décrire la technique d'activation du catalyseur dans une durée ne dépassant pas les 7 heures. C'est un catalyseur qui ne nécessite pas une mise en forme ou un traitement spécial.

1.6 Plan de document

Ce rapport est divisé en cinq parties. La première partie, vue préalablement, présentait une mise en contexte du projet. La deuxième partie présente une étude bibliographique qui permet de comparer entre les techniques classiques de reformage du méthane. Elle permet de situer la laine d'acier par rapport aux catalyseurs traditionnels utilisés dans les réacteurs de reformage à sec. Elle présente aussi l'effet de la température et de la pression sur les taux de conversions du méthane et du CO_2 . Cette étude bibliographique permet également de présenter les différents mécanismes réactionnels discutés dans la littérature pour le développement de l'étude cinétique.

La troisième partie présente la méthodologie expérimentale et les procédures de développement des modèles de simulations. Ces procédures sont construites en allant du dessin du réacteur, des conditions frontières et en passant par le maillage et en terminant par la CFD sur ANSYS FLUENT. De même, cette partie présente le cadre théorique derrière l'étude cinétique et la CFD.

La quatrième partie expose une discussion et une analyse des résultats. Une technique novatrice d'optimisation du transfert de chaleur et de masse va être présentée. Cette partie traite aussi une validation expérimentale de l'étude cinétique.

La dernière partie, quant à elle, présente des recommandations pour la mise à l'échelle. Elle donne aussi des pistes à suivre pour le développement d'un prototype industriel.

2. ÉTAT DE L'ART

Dans la perspective d'une diversification des ressources énergétiques et devant l'évolution des recherches sur les énergies renouvelables et dans l'objectif de faire face à l'un des problèmes de réchauffement planétaire, la transition vers l'utilisation du dioxyde de carbone et du méthane comme biomasse s'avère essentielle. Toutefois, plusieurs questions se posent : « Quels sont les moyens rapides et efficaces pour réaliser la transformation du CO₂ et du méthane? Pourquoi le reformage à sec ? Quels sont les outils cinétiques et thermodynamiques pour réaliser une unité industrielle ? ». Cette revue bibliographique tente de répondre à ces questions et traitera les problématiques liées à cette transformation ainsi que les moyens d'amélioration et de mise à l'échelle du réacteur de reformage à sec.

2.1 Contexte général

La production du biocarburant par voie thermochimique, principalement par gazéification, se base sur la production de gaz de synthèse. Ce gaz est composé d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Autrefois, produit par le biais du procédé de Fischer-Tropsch (Van Vliet et al. 2009). Ce procédé a été découvert par Bergius en 1914 (Tsakoumis et al. 2009). Cependant, une grande partie du carbone est perdue au niveau des émissions dans l'atmosphère sous forme de CO₂ (Börjesson et coll. 2011). Donc, l'idée de faire une récupération de cette source de carbone est intéressante et prometteuse.

En deuxième lieu, la réaction du dioxyde de carbone avec le méthane par reformage catalytique représente une voie intéressante d'un point de vue économique et environnemental (Wang et al. 1996). Le méthane, composant principal du gaz naturel, fait partie des sources énergétiques les plus abondantes. Il est important de noter que les réserves en Amérique du Nord représentent 4% des réserves mondiales (figure 5).

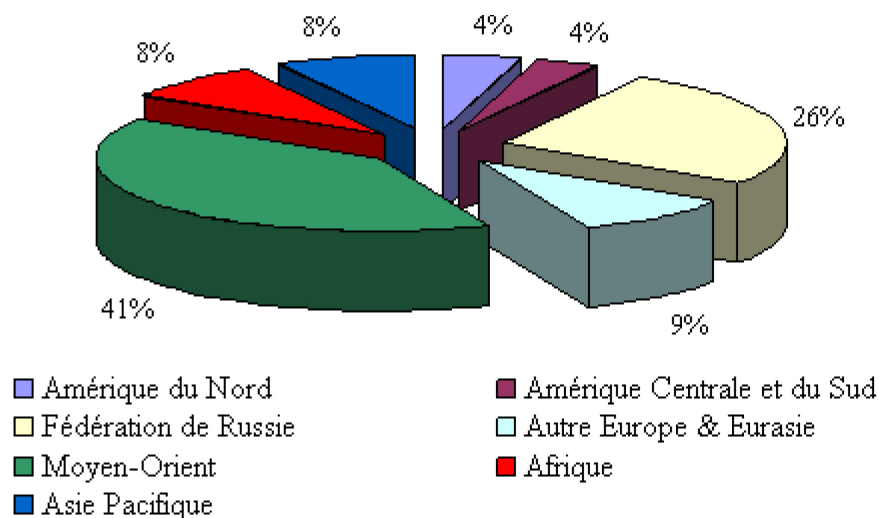


Figure 5 : Répartition des réserves de gaz naturel en 2006 (Cnuced, 2007)

Par ailleurs, la production en Amérique du Nord et l'ex Union soviétique avoisine les 53.6% (Cnuced, 2007). Il est évident que le méthane et le dioxyde de carbone peuvent être considérés comme source constante et fiable pour les années qui suivent. Il est important de signaler que la transformation du méthane en gaz de synthèse est produite essentiellement par trois techniques :

- Vapo-reformage.
- Vapo-reformage auto-thermique.
- Reformage à sec.

Dans les paragraphes qui suivent, une brève description des deux premières techniques sera abordée. Toutefois, le reformage à sec aura une description d'envergure puisqu'il fait l'objet du projet de la maîtrise.

2.2 Techniques de reformage du méthane

Le vaporeformage permet la production du gaz de synthèse à partir du méthane et de la vapeur d'eau (Aupretre et al. 2001). La réaction de reformage du méthane avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base de nickel est un procédé bien connu ayant fait l'objet d'un brevet d'invention en 1912 (Rakib, 2012). En 1930, la première unité industrielle a vu le jour à Baton Rouge en Louisiane (USA) (Rakib 2012).

Durant l'opération de vaporeformage, la vapeur d'eau réagit avec le méthane en présence d'un catalyseur pour former de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Malgré un court temps de résidence, la réaction génère des conversions assez bonnes entre 35 et 60% et une perte en CO₂ (Gaur 2011). :



Cette réaction fortement endothermique s'opère à une température qui avoisine 800 °C et une pression de 20 bar (Dixon et al. 2007). Cependant, ces conditions d'opération ainsi que l'utilisation de la vapeur d'eau rendent ce procédé coûteux et nécessitant des installations plus robustes (Rakib, 2012). De plus, puisque la production de la vapeur nécessite de l'énergie qui provient généralement de la combustion de fossile, on peut dire que ce procédé génère indirectement du CO₂. Par conséquent, on récupère du méthane, mais on produit du CO₂. Ce qui rend cette technique moins attractive dans l'optique de valorisation du méthane et du CO₂ en provenance de la gazéification.

Le reformage autothermique est une technique améliorée du vaporeformage. Elle consiste à compenser l'énergie nécessaire pour les réactions endothermiques du vaporeformage par des réactions exothermiques de combustion d'une partie du méthane. Ceci veut dire qu'une partie du méthane est brûlée pour apporter la chaleur nécessaire pour opérer le réacteur. Par conséquent, ce procédé engendre aussi la formation du dioxyde de carbone (Lyubovsky et al. 2005).

Par ailleurs, le reformage autothermique n'est pas seulement limité au vaporeformage, il peut être aussi considéré pour le reformage à sec. Donc, on peut le diviser en deux catégories : le vaporeformage autothermique et le reformage à sec autothermique.

Dans le cas du vaporeformage autothermique, le méthane, l'oxygène et la vapeur d'eau, sous une pression située entre 20 et 60 bars et une température entre 900 et 1000 °C et sous catalyse de nickel, sont transformés en gaz de synthèse dans un réacteur à lit fixe. Cependant, ce procédé nécessite beaucoup d'énergie vu que les conditions opératoires sont conduites à une concentration élevée de dioxyde de carbone dans le gaz de synthèse (Lyubovsky et al. 2005).

Toutefois, dans le cas du reformage à sec autothermique, cette technique peut être prometteuse si l'on fait l'apport énergétique par une combustion du méthane. Ce qu'il faut faire, dans ce cas, c'est d'évaluer combien on réduit de CO₂ issu de la gazéification et combien on produit de CO₂ par combustion de méthane.

Le reformage à sec du méthane et du CO₂ est une technique toujours à l'échelle du laboratoire et les recherches sont en cours pour développer des unités industrielles. Comme il a été présenté précédemment, elle permet de produire de l'hydrogène et du CO. Une étude expérimentale préliminaire de reformage à sec du méthane avec du dioxyde de carbone a été rapportée pour un réacteur à lit fixe et activé par un courant électrique. Ce réacteur a vu le jour grâce à une étude menée en collaboration convenue entre l'Université de Sherbrooke, CRB Innovation et Hydro-Québec. La réaction s'opère à une température située entre 800 et 1000 °C et une pression atmosphérique (Labrecque, R. Lavoie, J-M. 2011; Banville et al. 2013 ; Laosiripojana et al. 2005).



Le procédé de reformage à sec est souvent remis en question pour plusieurs raisons, notamment : la réaction génère des dépôts de carbone conduisant à une désactivation rapide du catalyseur (De Groote et al. 1996; Olsbye et al. 2002; Hu and Ruckenstein. 2004). De même, le système réactionnel subit d'importants gradients de température à hautes conversions en raison de la nature hautement endothermique de la réaction (Sierra Gallego et al. 2008; Fan et al. 2011). Toutefois, une étude récente utilisant 80 g d'un catalyseur en laine d'acier a montré de très hautes conversions du méthane proches de celles de l'équilibre ainsi qu'une stabilité à long terme du catalyseur (Banville, Lee, Labrecque, & Lavoie, 2013).

2.3 Catalyseurs utilisés dans le reformage à sec

Dans la majorité des articles vus en littérature, les catalyseurs à base de nickel font l'objet de plusieurs études pour le reformage à sec du méthane. Ces catalyseurs présentent une activité initiale élevée, mais ils sont connus pour être toxiques et ils subissent une désactivation due à la formation de carbone (Gaur 2011).

Richardson et Paripatyadar ont testé des métaux du groupe 8 dans le réacteur de reformage afin d'améliorer la conversion du CO₂ en présence du méthane. Cette étude a montré que l'activité des catalyseurs suit l'ordre suivant : Ru > W > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag (Richardson and Paripatyadar 1990; Rostrup-Nielsen, 1993). La formation du carbone, quant-à-elle, suit l'ordre suivant : Ni > Pt > Ru (Richardson and Paripatyadar, 1990). Une étude sur le vaporeformage du méthane a montré que des catalyseurs à base de fer sont plus actifs que ceux à base de nickel (Rostrup-Nielsen et al, 1993).

Figure 6 : Tableau périodique indiquant les métaux de transition à l'intérieur du cercle rouge. (ScienceNotes 2015)

Par ailleurs, d'autres études utilisant des catalyseurs à base de carbures de métaux de transition et des sulfures de métaux ont été publiées. Les résultats indiquent qu'à l'exception de l'osmium, tous les métaux de transition sont actifs vis-à-vis la réaction de reformage (Brungs et al. 1999; Ferreira-Aparicio et al. 2000). Il a été indiqué qu'avec un catalyseur en Ru/Al₂O₃ et en Ru/SiO₂ on obtient des conversions en méthane de l'ordre de 52% pour un rapport de CO₂/CH₄ égal à 1 et une température de 1023 K (Ferreira-Aparicio et al. 2000).

Des catalyseurs à base d'hydrotalcites et de pérovskites ont été testés pour la réaction de reformage à sec, mais subissent aussi une désactivation due à la formation de carbone et donnent des conversions inférieures à celles de l'équilibre (Shishido et al. 2001; Yu et al. 2012). Ces conversions varient de 22.6 % à une température de 1023 K (catalyseur: spc-(*solid-phase crystallization*)-Ni/Ca-Al) est de 96.3 % à une température de 1073 K (catalyseur : imp-(*impregnation*)-Ni/Al₂O₃) (Shishido et al. 2001).

Cette inactivation générée par le dépôt de carbone à la surface des catalyseurs provient de deux réactions essentielles. La première, le craquage du méthane (eq. 3) et la réaction de Boudouard (eq. 4) (Fan, M. et coll. 2009). Ce dépôt est favorisé lorsque les températures d'opération se situent entre 500 °C et 700 °C pour la décomposition pyrolytique du méthane et inférieure à 700 °C pour la réaction de Boudouard (Rostrup-Nielsen et al, 1993). Le pourcentage de dépôt de carbone a été évalué pour plusieurs types de catalyseur comme le montre la figure 7 :

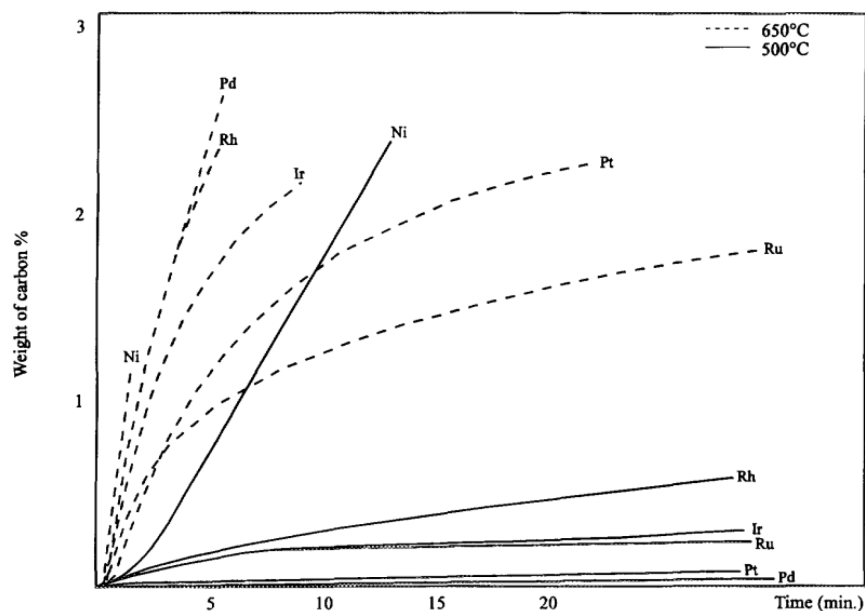


Figure 7 : Pourcentage de formation de carbone. Ch₄/H₂=95/5 (Rostrup-Nielsen et al, 1993)

2.4 Effet de la température et de la pression

2.4.1 Effet de la température

Une étude a démontré que pour atteindre des conditions optimales de conversion et pour éviter la formation de carbone, un rapport équimolaire entre le dioxyde de carbone et le méthane et des températures qui se situent entre 870 °C et 1040 °C sont souhaitables (Wang, S. et al.1996).



Toutefois, la réaction inverse entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène peut causer le dépôt de carbone (eq. 5) (Fan, M. et coll. 2009).



Une étude expérimentale effectuée sur un réacteur comportant un lit de fer activé par un courant électrique et fonctionnant à des températures au-dessus de 800 °C et à pression atmosphérique montre des conversions proches de celle à l'équilibre du méthane et du dioxyde de carbone. La technologie proposée permet l'utilisation d'un catalyseur de fer hétérogène peu dispendieux et l'obtention de taux de conversion du CO₂ dépassant les 85 %. (Labrecque and Lavoie 2011). D'autres études du même groupe de recherche indiquent des conversions proches de celle de l'équilibre à une température de 950 °C en utilisant de la laine d'acier (Banville et al. 2013).

2.4-2 Effet de la pression

La pression est un facteur à tenir en compte dans le design d'un réacteur de reformage. Plus on est capable de travailler à haute pression, plus le volume nécessaire du réacteur sera petit. Toutefois, il ne faut pas oublier l'effet de la haute pression sur la conversion. Cependant, il n'y a pas d'article qui a étudié spécifiquement l'effet de la pression sur la conversion du méthane dans un réacteur de reformage à sec. Malgré cela il a été décidé de montrer l'effet de la pression sur la conversion par le moyen des courbes d'équilibres obtenues à différentes pressions. Ces

courbes sont obtenues par un code provenant du logiciel Cantera 2.2.1 et utilisant l'interface graphique de *Matlab* (figure 8). Ce code utilise le modèle GRI-MECH contenant 325 réactions.

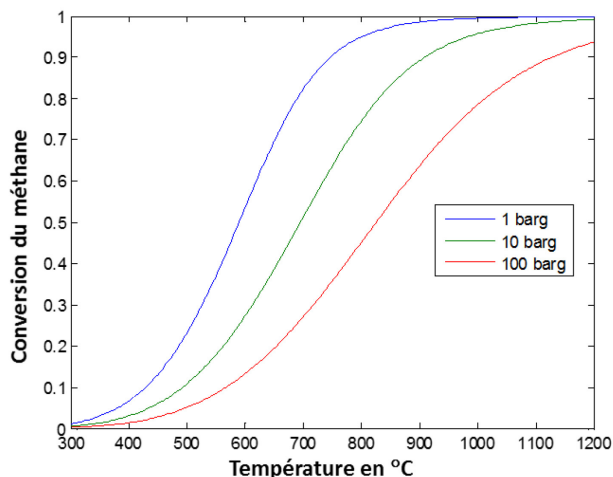


Figure 8 : Conversion du méthane en fonction de la pression et la température

Selon cette figure, travailler à une pression atmosphérique est avantageux pour la réaction de reformage à sec.

2.5 Mécanisme réactionnel pour l'étude cinétique

Il a été démontré que l'adsorption et la dissociation du CO₂ sur des métaux de transitions sont contrôlées par le transfert d'électrons nécessitant la formation d'un précurseur anionique du CO₂ (Solymosi, F. 1991). Le méthane, quant à lui, s'adsorbe sur la surface du métal de transition (souvent à base de cuivre, fer et de nickel) pour se dissocier afin de produire de l'hydrogène et une espèce très réactive notée CH_x (Fan, M. *et coll.* 2009). En effet, il a été démontré que la réaction du CO₂ avec le CH₄ se fait par la déshydrogénation du méthane qui forme du carbone à la surface active du catalyseur et de l'hydrogène :



Le CO₂ se dissocie à son tour sur la surface du catalyseur. Le CO est formé après réduction du CO₂ (Wang, S. et al. 1996).



Ce projet de maîtrise vise à rapporter sous forme de modèle, les réactions de reformage à sec et à comprendre les phénomènes thermiques et chimiques se produisant à l'intérieur du réacteur, tout comme l'effet du catalyseur sur la conversion du méthane et l'importance d'ajout du courant électrique.

Toutefois, pour comprendre les techniques de modélisation, il serait judicieux de regarder des modélisations pour des réacteurs similaires au niveau de la technique de la réaction. Une étude de modélisation d'un réacteur utilisé pour la synthèse de Fischer-Tropsch a été réalisée et a permis de développer un modèle CFD permettant de prédire les informations sur les performances quantitatives du réacteur utiles à des fins de conceptions et de mise à l'échelle (Bannari et al. 2008).

Récemment, un modèle a été développé pour quatre types de réacteurs de : reformage à sec (DRM), vaporeformage pour la formation de CO (SRM1) et (SRM2) et la réaction de Dussan (*water gaz-shift* : WGS). Cette étude a été élaborée en optimisant le rapport H_2/CO sous différentes conditions et en présence d'un catalyseur à base de nickel. L'amélioration de l'efficacité du réacteur a été atteinte en maximisant la conversion du CO_2 et du méthane en CO et H_2 (Nonam, P et all. 2013).

Une analyse de l'équilibre thermodynamique concernant la formation du carbone solide lors du reformage à sec du dioxyde de carbone et du méthane indique qu'un ratio équimolaire entre le méthane et le CO_2 et une température au-delà de 1173 K permettra de produire 4 moles de gaz de synthèse ($H_2/CO=1$) avec un pourcentage négligeable de dépôt de carbone solide (Khoshtinat et al. 2011). Cette analyse thermodynamique a été réalisée avec Aspen en minimisant l'énergie de Gibbs sous les conditions suivantes :

- Un rapport CO_2/CH_4 qui varie entre 0.5 et 3.
- Une température allant de 573 à 1473 K.

Cette analyse a impliqué les 17 réactions suivantes :

Tableau 1 : Réactions de reformage à sec du CH_4 et CO_2 (Khoshtinat et al. 2011).

Numéro de réaction	Réaction	ΔH_{298} (kJ/mol)
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41
3	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106
4	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284
5	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136
6	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90.6
7	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.1
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9
9	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4
10	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90
11	$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3
12	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258.4
13	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136
14	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8
15	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37
16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
17	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2

Toutefois, utiliser un grand nombre de réactions se traduirait par un degré de liberté élevé et les valeurs des énergies d'activation seraient corrompues. Pour cette raison, il faut être judicieux dans le choix des réactions qui peuvent avoir lieu dans le réacteur de reformage à sec. Plus tard, un modèle de 6 réactions va être présenté. Ce modèle a permis d'avoir des résultats calculés de conversions similaires à ceux de l'expérience.

3. CONCEPTION

3.1 Banc d'essai expérimental

3.1.1 Description et disposition des équipements

Le cœur du banc d'essai expérimental tel qu'indiqué dans la figure ci-dessous, comporte un four tubulaire de 2400W et un réacteur tubulaire en quartz de diamètre interne de 5.3 cm (figure 9). Un réacteur, du même diamètre, en Inconel 625 (figure 9) remplace actuellement celui en quartz. L'inconel 625 a montré une bonne résistance aux conditions expérimentales très oxydantes. Deux brides en aluminium sont installées aux deux extrémités du réacteur pour sceller et assurer l'étanchéité. Pour garantir l'apport énergétique convenable, deux électrodes en Inconel 625 sont installées dans les deux extrémités. Ces deux dernières sont alimentées par un redresseur de courant qui peut fournir jusqu'à 900 ampères en courant continu et 220 volts.



Figure 9 : Banc d'essai expérimental comportant un réacteur en quartz à gauche et en inconel 625 à droite

Tableau 2: Caractéristiques de l'inconel 625 obtenues par CES «material selector»

Compositions Détail	Inconel 625	
	min	max
C %	0.00	0.15
Cr %	14.0	17.0
Fe %	6.00	10.0
Ni %	72.0	80.0
coefficient d'expansion thermique $\mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$	12.4	13.1
Résistance à l'acide faible	Excellent	Excellent
Résistance à l'acide fort	Excellent	Excellent
Résistance aux alcalins faibles	Excellent	Excellent
Résistance aux alcalins forts	Excellent	Excellent
Résistance aux solvants organiques	Excellent	Excellent
Résistance à l'UV radiation	Excellent	Excellent
Résistance à l'a oxydation à 500	Excellent	Excellent

Pour la totalité des essais, le catalyseur est installé de telle sorte qu'il soit au centre du four tubulaire. Ce dernier est de la laine d'acier de grade moyen. La méthode de préparation et d'activation est sujet de brevet et ne sera pas dévoilée dans ce rapport. D'autres instruments ont été installés pour des raisons de contrôle et de sécurité :

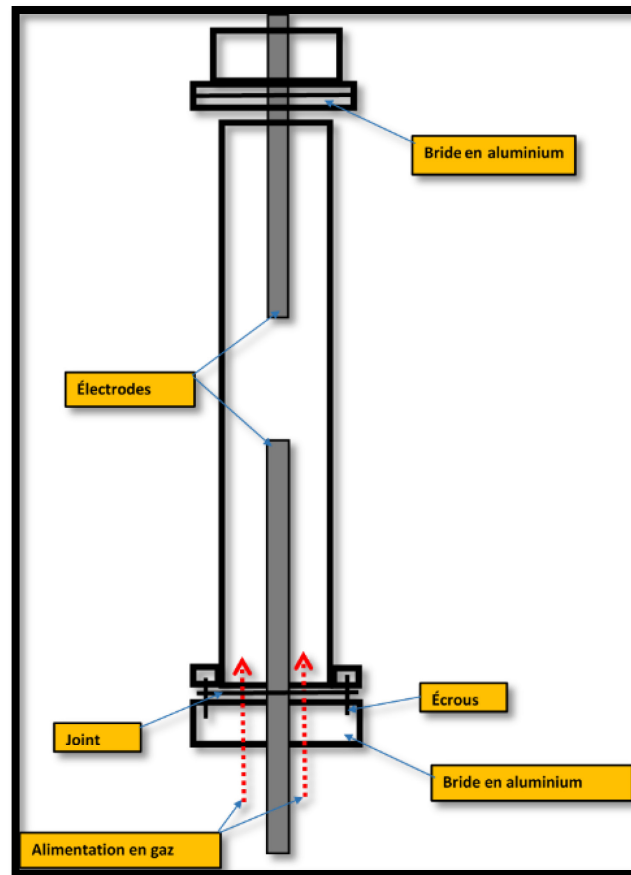


Figure 10 : configuration géométrique du réacteur de reformage à sec

- Trois contrôleurs de débit de marque SLA-5850. Ces contrôleurs de débits massiques sont étalonnés pour leurs gaz respectifs : N_2 , CO_2 et CH_4 .
- Deux thermocouples de type K ayant une gaine en inconel 625 pouvant lire des températures allant jusqu'à 1100 °C.
- Deux détecteurs de pression et une soupape de sécurité PSV (*pressure release valve*). Cette dernière s'actionne lorsque la pression interne dépasse 35 psig.
- L'analyse de gaz se fait par GC (chromatographie gazeuse). Ce dernier possède deux détecteurs TCD (*thermal conductivity destector*) et un autre FID (*flame ionization*

detector). Le GC est calibré pour analyser le CO, CO₂, CH₄, H₂ et N₂. Les courbes de calibration sont placées dans l'annexe A.

- Le système est contrôlé par l'interface de *Labview*. En cas de défaillance, le système peut être contrôlé manuellement. De même, par l'intermédiaire d'une caméra et de TeamViewer, le système peut être contrôlé à distance.

Par ailleurs, le gaz d'alimentation entre par la partie du bas à travers la bride (figure 10) et est chauffé avant d'atteindre le lit catalytique. Le catalyseur est compacté entre deux rondelles perforées (figure 11) qui sont attachées aux deux extrémités des électrodes. Les perforations des rondelles permettent la diffusion uniforme du gaz à travers le lit catalytique. Il est à noter que les autres instruments non cités dans cette partie sont illustrés dans le diagramme d'écoulement au paragraphe 3.1.2.

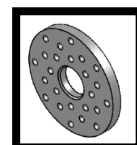


Figure 11 : Rondelle perforée

3.1.2 Mode d'opération

L'alimentation se fait à partir de trois bonbonnes de méthane, de dioxyde de carbone et d'azote. Le débit des gaz alimentés est contrôlé par des débitmètres massiques de type SLA-5850. Un mélangeur statique permet de mélanger les gaz alimentés. À la sortie du mélangeur, le gaz est dirigé directement au reformeur. Toutefois, lorsque c'est nécessaire, ce gaz peut être saturé avec de la vapeur d'eau dans un bulleur à une température prédéfinie à l'aide du bain isotherme. Pour éviter la condensation de la vapeur, les canalisations à la sortie du saturateur sont chauffées à une température supérieure à celle du bain. Ensuite le gaz est préchauffé en amont du lit catalytique. Après réaction, les produits sont refroidis dans la zone supérieure du reformeur. Une trappe-à-eau permet de condenser toute présence d'eau susceptible de nuire à l'analyseur de gaz en aval. Le gaz sec, est refroidi tout au long des canalisations et il est dirigé vers l'analyseur GC. Les résultats sont transmis à l'interface de *Labview* pour être enregistrés automatiquement dans un fichier Excel.

Le diagramme d'écoulement du banc d'essai est illustré dans la figure 12.

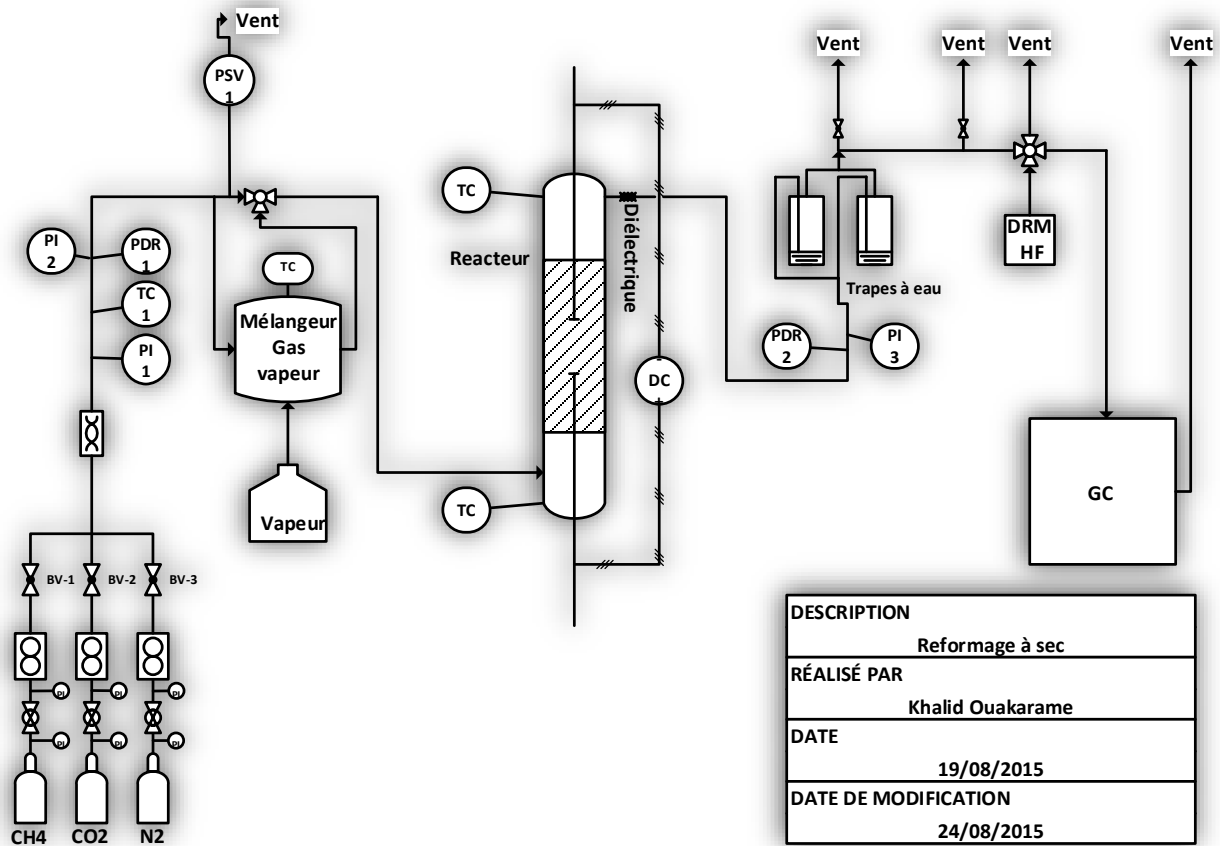


Figure 12 : Diagramme d'écoulement du banc d'essai expérimental

3.2 Modélisation de l'écoulement fluide-dynamique et thermique

Dans cette partie, l'intérêt est de voir les phénomènes de transport des fluides à l'intérieur du réacteur. Ceci va permettre de répondre aux questions suivantes : est-ce que les réactifs se mélangent correctement entre eux avant l'entrée du catalyseur ? Quelle est la fraction de chaque composé à l'entrée du catalyseur ? Quel est le régime de l'écoulement ?

Pour répondre à ces questions, la zone de mélange et de préchauffage a été étudiée. Cette zone est encadrée dans le cadre rouge dans la figure 13 :

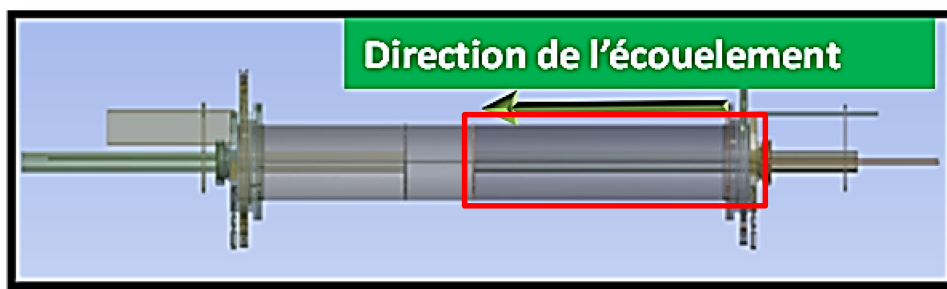


Figure 13 : Géométrie 3D du réacteur de reformage à sec

L'étude de la zone de mélange va être faite par calcul fluide-dynamique (CFD). Toutefois, avant de faire les simulations, il faut définir les conditions frontières ainsi que le maillage. Ces étapes seront détaillées dans les paragraphes qui suivent ainsi que la théorie qui régit le transport des espèces. Il est important de noter que les simulations ont été réalisées avec FLUENT 16.0.

3.2.1 Conditions frontières

La zone de mélange et de préchauffage a été identifiée entre l'alimentation et l'entrée du catalyseur. Cette zone est présentée dans la figure 14 :

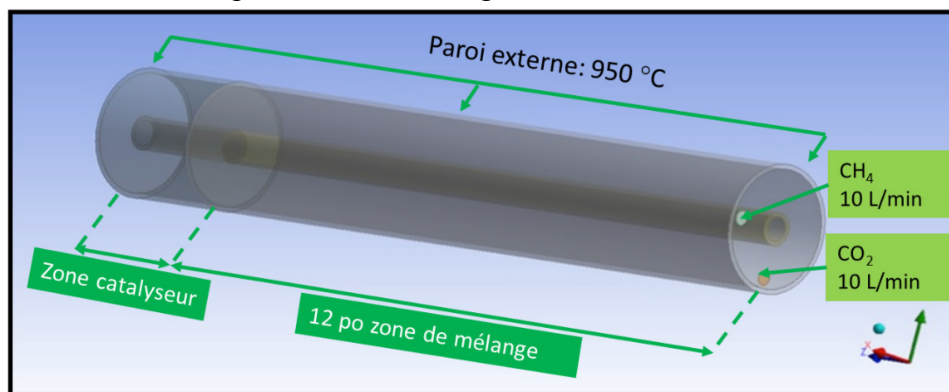


Figure 14 : Conditions frontières de la zone de mélange

Tel qu'indiqué sur la figure 14, la zone de mélange a été fixée à 12 po. Pour représenter l'apport énergétique provenant du four, il a été décidé de considérer que le flux de chaleur provenant du four permettrait d'avoir une température constante à la paroi de 950°C. Cette valeur a été mesurée par trois thermocouples qui touchent la paroi extérieure du réacteur. L'alimentation, quant à elle, a été fixée à 10 L/min pour chaque composé.

Il est important de noter que le design a été fait par ANSYS *Design modler* 16.0.

3.2.2 Maillage

Dans la procédure expérimentale, le maillage du réacteur est une étape cruciale pour valider la qualité des calculs. L'objectif du maillage est de représenter un système bien défini par une sommation de petits systèmes.

Le maillage a été réalisé avec *ANSYS MESHING 16.0*. Plusieurs de choix de types de mailles peuvent être sélectionnés. Selon la géométrie à mailler il faut bien réfléchir au type de maillage à utiliser pour obtenir les résultats escomptés le plus rapidement possible. On peut réduire le choix du type de maille en deux catégories : un maillage structuré et non structuré. Chacune de ces catégories a ses avantages et ses inconvénients.

Maillage structuré : Leur mise au point sur *ANSYS MESHING* est facile pour des géométries simples. Avec un petit nombre de paramètres, il est possible de définir un maillage en entier. L'utilisateur possède le contrôle total de la qualité du maillage. À l'inverse, le maillage non structuré dépend de l'algorithme de maillage. Il est donc plus facile de faire varier le nombre de mailles selon le besoin de l'utilisateur. Toutefois, lorsque la géométrie est complexe, il n'est pas facile d'obtenir de bons résultats (Stoukov 2015).

Maillage non structuré : Il est adapté aux formes complexes sans que l'utilisateur n'ait à trop intervenir et leur génération est plus automatique. Toutefois, il augmente les erreurs, au moins localement, et le temps de calcul est en général plus long (Stoukov 2015).

Pour ces raisons, un maillage non structuré a été choisi. Par ailleurs, pour le contrôle de la qualité du maillage, le facteur d'orthogonalité est important. Plus ce facteur est proche de 1, plus la qualité du maillage est bonne.

3.2.2.A Zone de mélange :

Pour la zone de mélange, on a obtenu 945608 mailles. Il est à noter qu'on a ajouté une inflation de 5 couches aux alentours de la paroi avec un facteur de transition progressive de 1,2. La taille minimale des éléments est de 0,0000625 m de type dirigé.

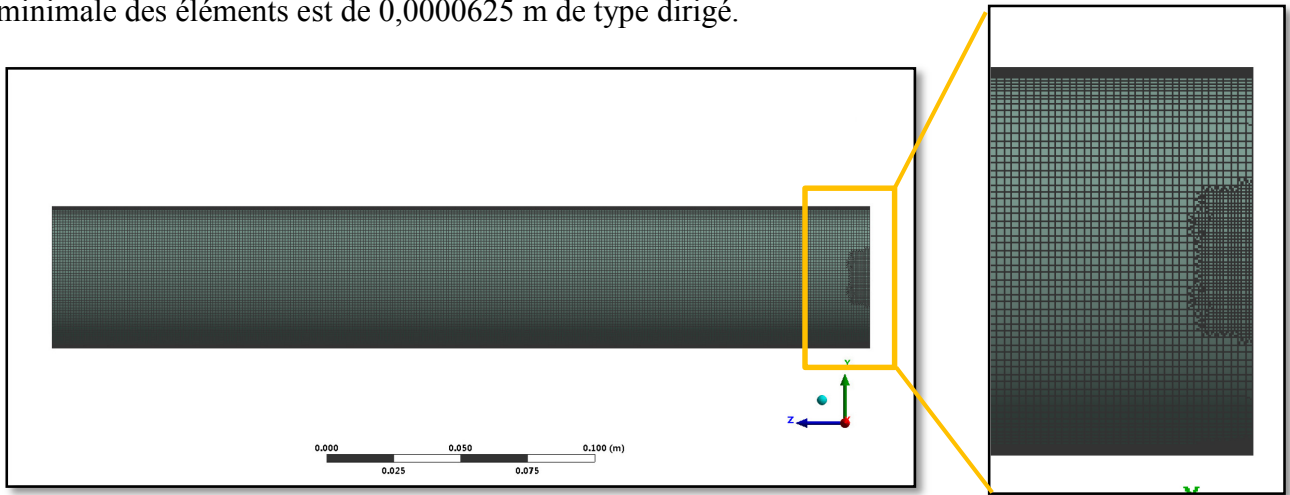


Figure 15 : Maillage de la zone de mélange

De même, on a ajouté plus de mailles dans les deux alimentations afin d'avoir plus d'informations sur le jet à l'entrée. La qualité orthogonale moyenne des éléments : 0.9864. Ce qui donne une satisfaction envers la qualité de maillage.

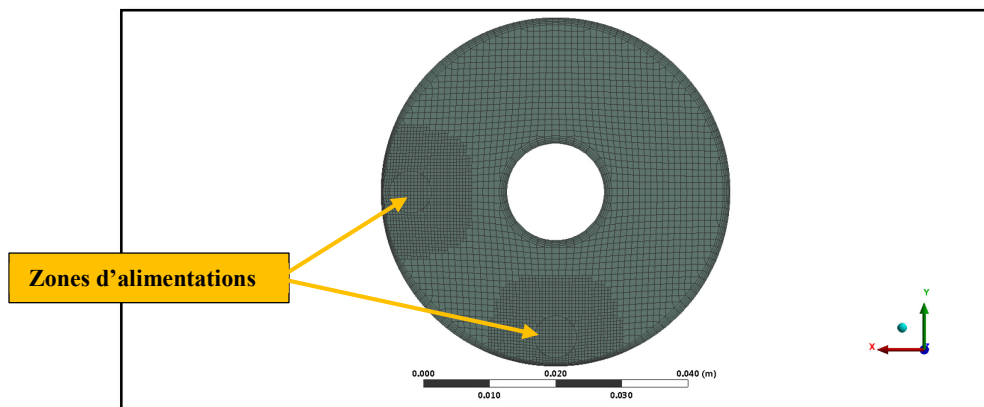


Figure 16 : maillage de l'entrée du réacteur.

3.2.2.B Zone catalyseur :

Pour la zone catalyseur, on a obtenu 35341 mailles. Il est à noter qu'on ajoute une inflation de 7 couches aux alentours de la paroi supérieure avec un facteur de transition progressive de 1,2. C'est un maillage 2D axis-symétrie. La taille minimale des éléments est de 0,0004 m de type dirigé. La zone catalyseur est définie comme une zone métallique poreuse ayant une porosité de 0,96.

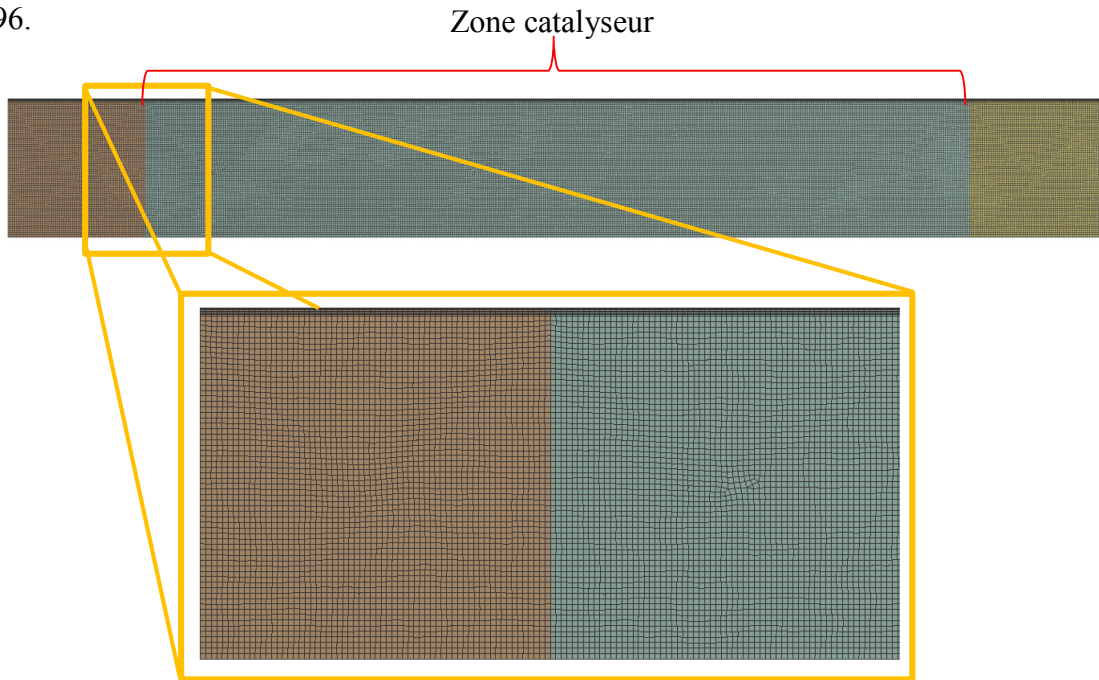


Figure 17 : Maillage de la zone catalyseur, avec zoom sur l'entrée du catalyseur.

La qualité orthogonale moyenne des éléments : 0,9997. Ce qui donne une satisfaction envers la qualité de maillage.

3.2.3 Théories des phénomènes de transport des espèces

L'étude du transport des espèces est l'étude de la vitesse à laquelle se produisent les échanges de chaleur et la diffusion de la matière. Ces échanges sont contrôlés par des lois physiques très semblables. Ils sont les énoncés mathématiques de trois principes fondamentaux de la physique :

- 1- la conservation de masse ;
- 2- La deuxième loi de Newton;

3- La conservation de l'énergie.

Conservation de masse : La forme générale du bilan de continuité s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad \text{Éq. 15}$$

Cette équation est valide pour les fluides compressibles et incompressibles. S_m est un terme source, il représente la masse ajoutée à la phase continue à partir de la deuxième phase qui disparaît (par exemple, due à la vaporisation d'une goutte de liquide). Dans le cas du projet, S_m est égale à 0. \vec{v} , quant à lui, représente le vecteur de vitesse et ρ la densité. Pour un système 2D axisymétrique, la conservation de masse est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r} = S_m \quad \text{Éq. 16}$$

Dans cette équation, x représente la coordonnée axiale, r la coordonnée radiale, v_x la vitesse axiale et v_r la vitesse radiale.

Conservation de la quantité de mouvement : La forme choisie pour décrire la conservation de la quantité de mouvement dans FLUENT est la suivante :

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\bar{\tau}}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad \text{Éq. 17}$$

Où p est la pression statique, $\bar{\bar{\tau}}$ est un tenseur (représente la contrainte de cisaillement), $\rho \vec{g}$ et \vec{F} sont la force de gravitation et les forces externes (par exemple, qui résultent de l'interaction avec la phase dispersée), respectivement. \vec{F} Contient aussi d'autres termes sources en fonction du modèle tels qu'un média poreux et les sources définies par l'utilisateur. Dans le cas de la zone de mélange, il n'y avait de force externe.

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I] \quad \text{Éq. 18}$$

Où μ est la viscosité moléculaire, I est le tenseur unitaire, et le second terme sur le côté droit est l'effet de dilatation du volume.

Note : Le modèle k- ϵ a été choisi pour représenter la turbulence. Dans ce modèle, le rapport entre le Reynolds stress et le taux de déformations moyen est le même dans toutes les directions.

Conservation de l'énergie : Elle est décrite dans FLUENT sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\bar{v}(\rho E)) = \nabla (\underbrace{k_{eff}}_1 \nabla T - \underbrace{\sum_j h_j \bar{J}_j}_2 + \underbrace{(\overline{\tau_{eff}} \cdot \bar{v})}_3) + \underbrace{S_h}_4 \quad \text{Éq. 19}$$

- 1- Transfert thermique provenant de la conduction.
- 2- Transfert thermique provenant de la diffusion des espèces.
- 3- Transfert thermique provenant de la dissipation visqueuse.
- 4- Transfert thermique provenant des réactions chimiques.

Dans cette équation l'énergie est égale à :

$$E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad \text{Éq. 20}$$

Puisque dans le cas du projet on travaille sous une pression atmosphérique, on peut considérer nos gaz comme des gaz idéaux. Donc l'enthalpie est égale à :

$$h = \sum_j Y_j h_j \quad \text{Éq. 21}$$

Avec Y_j est la fraction molaire de l'espèce j et h_j est l'enthalpie molaire de l'espèce j . Cette enthalpie est égale à :

$$h_j = \int_{T_{réf}}^T C_{pj} dT \quad \text{Éq. 22}$$

3.2.3.A Zone de mélange :

Les équations décrites dans la partie précédente ainsi l'équation du bilan des espèces chimiques (Éq. 30) sont utilisées pour décrire les phénomènes d'échanges qui ont lieu dans la zone de mélange. Une étude de ces phénomènes se révélera importante dans la compréhension de la qualité du *mixing* et du transfert de chaleur.

Il est important de noter que l'étude de la zone de mélange n'inclut pas les réactions chimiques. Ces réactions vont être incluses dans la zone catalyseur après l'étude cinétique. Par conséquent, on s'est intéressé principalement à répondre aux questions suivantes :

- Est-ce que les espèces se mélangent correctement entre elles avant d'atteindre la zone catalyseur ?
- Est-ce que le transfert de chaleur est acceptable ? Est-ce que les espèces ont atteint la température de 950 °C avant d'accéder au catalyseur ?
- Quelles sont les modifications à apporter au réacteur actuel pour améliorer le transfert de chaleur et la diffusion des espèces ?

3.2.3.B Zone catalyseur :

Pour modéliser la zone catalyseur et le système réactionnel dans celle-ci et pour tenir en compte du mécanisme réactionnel choisi, un programme a été ajouté dans *User Defined Functions* de FLUENT. Ces fonctions ont été ajoutées exceptionnellement pour implémenter les variables cinétiques présentées dans le chapitre 3.3, spécifiquement les énergies d'activations et les constantes d'Arrhenius. De même, ce programme permet de faire le bilan énergétique spécifique qui tient en compte de la phase solide et gazeuse dans le système réactionnel.

Par conséquent, les mêmes paramètres pour le bilan de continuité et de la quantité de mouvement utilisés dans la zone de mélange ont été choisis pour la zone catalyseur, sauf pour le bilan énergétique qui est développé de la façon suivante :

La forme générale du bilan d'énergie est la suivante :

$$\frac{\partial \rho H}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u H) - \nabla \cdot (k \nabla T) = 0 \quad \text{Éq. 23}$$

Pour un système de solide (catalyseur)-gaz et en assumant que les deux phases sont à la même température T :

$$\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \frac{\partial \rho^s H^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) + \nabla \cdot (\rho^s u^s H^s) - \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) = 0 \quad \text{Éq. 24}$$

Connaissant que l'enthalpie pour mélange idéal est :

$$H^s = \sum_{i=1}^{ns} y_i^s H_i^s \quad \text{Éq. 25}$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) \right) + \sum_{i=1}^{ns} \left(\frac{\partial \rho^s y_i^s H_i^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^s u^s y_i^s H_i^s) \right) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 26}$$

En séparant les dérivées, l'équation devient :

$$\left(\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) \right) + \sum_{i=1}^{ns} H_i^s \left(\frac{\partial \rho^s y_i^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^s u^s y_i^s) \right) + \sum_{i=1}^{ns} \left(\rho^s y_i^s \frac{\partial H_i^s}{\partial t} + \rho^s u^s y_i^s \cdot \nabla H_i^s \right) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 27}$$

À partir de la définition de Cp:

$$Cp_i^s = \frac{\partial H_i^s}{\partial T} \quad \text{Éq. 28}$$

Qui peut être écrite :

$$Cp_i^s \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial H_i^s}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial H_i^s}{\partial t} \quad \text{Éq. 29}$$

En remplaçant, l'équation devient :

$$\left(\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) \right) + \sum_{i=1}^{ns} H_i^s \left(\frac{\partial \rho^s y_i^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^s u^s y_i^s) \right) + \sum_{i=1}^{ns} \left(\rho^s y_i^s Cp_i^s \frac{\partial T}{\partial t} + \rho^s u^s y_i^s Cp_i^s \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 30}$$

En extrayant les constantes à partir de la somme, l'équation devient :

$$\left(\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) \right) + \sum_{i=1}^{ns} H_i^s \left(\frac{\partial \rho^s y_i^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^s u^s y_i^s) \right) + \rho^s \frac{\partial T}{\partial t} \sum_{i=1}^{ns} (y_i^s Cp_i^s) + \rho^s u^s \cdot \nabla T \sum_{i=1}^{ns} (y_i^s Cp_i^s) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 31}$$

En utilisant la loi des mélanges :

$$\left(\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) \right) + \sum_{i=1}^{ns} H_i^s \left(\frac{\partial \rho^s y_i^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^s u^s y_i^s) \right) + \rho^s C_p^s \frac{\partial T}{\partial t} + \rho^s C_p^s u^s \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 32}$$

Maintenant, un bilan sur les espèces chimiques va être fait :

$$\frac{\partial \rho^s y_i^s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^s u^s y_i^s) = -\nabla \cdot (j_i^s) + r_i^s MW_i \quad \text{Éq. 33}$$

L'ensemble va être remplacé dans l'équation d'énergie :

$$\left(\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) \right) + \sum_{i=1}^{ns} H_i^s \left(-\nabla \cdot (j_i^s) + r_i^s MW_i \right) + \rho^s C_p^s \frac{\partial T}{\partial t} + \rho^s C_p^s u^s \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 34}$$

Maintenant, il a été supposé qu'il n'y a ni diffusion de solide, ni vitesse de solide (lit fixe)

$$\left(\frac{\partial \rho^g H^g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho^g u^g H^g) \right) + \sum_{i=1}^{ns} (H_i^s r_i^s MW_i) + \rho^s C_p^s \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 35}$$

On va faire la même chose pour la phase gazeuse en remplaçant avec le bilan des espèces:

$$\sum_{i=1}^{ng} H_i^g \left(-\nabla \cdot (j_i^g) + r_i^g MW_i \right) + \rho^g C_p^g \frac{\partial T}{\partial t} + \rho^g C_p^g u^g \cdot \nabla T + \sum_{i=1}^{ns} (H_i^s r_i^s MW_i) + \rho^s C_p^s \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) \quad \text{Éq. 36}$$

En mettant un peu d'ordre et en assemblant, l'équation devient :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho^g C_p^g u^g \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + \sum_{i=1}^{ng} (H_i^g \nabla \cdot (j_i^g)) - \sum_{i=1}^n (H_i r_i MW_i) \quad \text{Éq. 37}$$

Le taux de réaction est définis comme suit :

$$r_i = \sum_{j=1}^{nR} \nu_{ij} R_j \quad \text{Éq. 38}$$

Donc,

$$\sum_{i=1}^n H_i r_i MW_i = \sum_{i=1}^n H_i MW_i \left(\sum_{j=1}^{nR} \nu_{ij} R_j \right) = \sum_{j=1}^{nR} R_j \left(\sum_{i=1}^n \nu_{ij} H_i MW_i \right) = \sum_{j=1}^{nR} R_j \Delta H_j^R \quad \text{Éq. 39}$$

En remplaçant ce terme dans l'équation d'énergie, l'équation devient :

$$\rho Cp \frac{\partial T}{\partial t} + \rho^g Cp^g u^g \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + \sum_{i=1}^{ng} \left(H_i^g \nabla \cdot (j_i^g) \right) - \sum_{j=1}^{nR} R_j \Delta H_j^R(T) \quad \text{Éq. 40}$$

Maintenant, lors de l'atteinte du régime permanent et en excluant l'effet de la diffusion du gaz (négligeable) dans l'équation d'énergie, elle devient :

$$\rho^g Cp^g u^g \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) - \sum_{j=1}^{nR} R_j \Delta H_j^R(T) \quad \text{Éq. 41}$$

Cette équation représente le bilan énergétique qui va permettre le calcul de la température dans chaque maille du système.

Il est à noter que la conductivité thermique effective est calculée à partir de l'équation suivante :

$$K_{eff} = \varepsilon * k_f + (1 - \varepsilon) * k_s \quad \text{Éq. 42 (Boomsma & all, 2001)}$$

Dans cette équation k_f est la conductivité thermique du fluide, elle se calcule dans ANSYS FLUENT de la façon suivante :

$$K_f = \frac{15}{4} * \frac{R}{M_w} * \mu * \left(\frac{4}{15} * \frac{Cp * M_w}{R} + \frac{1}{3} \right) \quad \text{Éq. 43}$$

k_s est la conductivité thermique du solide, elle est constante pour la laine d'acier. ε , quant-à-elle, est la porosité du catalyseur.

3.3 Modélisation de la cinétique réactionnelle

Connaître la vitesse des réactions chimiques et être capable de la calculer est une des étapes cruciales dans le processus de mise à l'échelle du réacteur de reformage à sec. L'étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des événements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent est de première importance. Certaines variables peuvent accélérer ou ralentir les réactions :

- 1- La température ; thermodynamiquement parlant, plus la température réactionnelle augmente plus la vitesse de réaction augmente.
- 2- La surface de contact ; la vitesse d'une réaction croît avec l'augmentation de la surface de contact. Dans le cas du projet, plus les lamelles de la laine d'acier sont fines plus on aura une grande surface de contact pour un même volume. C'est pour cela que la laine d'acier de grade 1 a été choisie.
- 3- la pression ; dans la figure 8 qui présente les courbes d'équilibre du reformage à sec en fonction de la température et de la pression. Ces courbes sont obtenues par le moyen d'un code sur Matlab utilisant un mécanisme de GRI-MECH contenant 325 réactions. On observe que plus la pression monte, plus la conversion diminue.
- 4- Le catalyseur ; l'utilisation de catalyseurs est pour augmenter la vitesse d'une réaction. Il intervient en fait dans le mécanisme et dans la création des intermédiaires réactionnels. Ces derniers sont produits à partir de réaction à faible énergie d'activation, donc à grande vitesse. Le catalyseur transforme donc une étape lente en plusieurs étapes rapides.

Dans l'étude cinétique, on considère que la réaction chimique résulte de la collision entre les molécules possédant une certaine énergie minimale appelée l'énergie d'activation E_a . Cette énergie est représentée dans la loi d'Arrhenius pour le calcul du coefficient de vitesse k .

Pour une réaction élémentaire, le coefficient de vitesse est calculé comme suit :

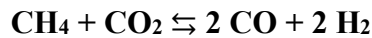
$$k_j = A_j * \exp\left(-\frac{E_{a_j}}{RT}\right) \quad \text{Éq. 44}$$

- A_j : Facteur pré-exponentiel de la réaction j , (elle est indépendante de la température).

- Ea_j : Énergie d'activation de la réaction j (J.mol^{-1}).
- R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).
- T : température (K).

Maintenant, on sait qu'un catalyseur intervient dans le mécanisme et dans la création d'intermédiaires réactionnels. Par la suite, pour résoudre l'étude cinétique un mécanisme de 6 réactions chimiques a été proposé pour représenter le système :

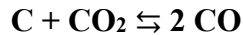
- 1- Réaction de reformage à sec (réaction 1) :



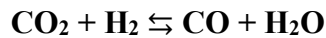
- 2- Réaction de craquage du méthane (réaction 1) :



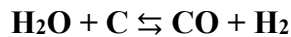
- 3- Réaction de Boudouard (réaction 3):



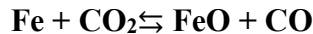
- 4- Réaction de *water gaz shift* inverse (réaction 4) :



- 5- Réaction de reformage du carbone (réaction 5) :



- 6- Réaction d'oxydation du Fer réaction (réaction 6) :



Les 5 premières réactions reviennent toujours dans la littérature concernant le reformage à sec. La réaction d'oxydation du fer a été ajoutée suite à la présence du FeO dans le catalyseur après l'expérience.

Avec ce mécanisme, on aura une matrice de 6 facteurs pré-exponentiels et de 6 énergies d'activation qu'il va falloir estimer. Pour ce faire, un programme Matlab a été conçu pour résoudre ce système en faisant appel à une boucle de minimisation d'erreur. Comment fonctionne ce programme ? Quels sont les outils mathématiques et thermodynamiques pour résoudre ce programme ? La réponse à ces questions va être détaillée dans le paragraphe 3.3.1.

3.3.1 Estimation de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel :

Pour faire ces estimations, un modèle 1D baptisé *reactor fitting*, a été développé sur Matlab. Ce chapitre va détailler les étapes suivies pour la conception de ce programme. Toutefois, avant de commencer, il faut définir le système étudié. Ce dernier n'est que la zone de catalyseur de laine d'acier. Pour bien représenter le système, on a gardé les mêmes dimensions utilisées au cours des expériences. Cette zone a été considérée comme un réacteur tubulaire ayant un lit catalytique fixe. Elle a été divisée en 1000 mailles.

- **Les entrées du programme :**

- Une matrice de données expérimentales comportant les fractions molaires et le nombre de moles de chaque espèce.
- Un vecteur de température
- Une première estimation de l'utilisateur de la matrice comportant les énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels.

- **Le calcul du programme :**

Le programme calcul en premier lieu un vecteur d'**énergies de Gibbs** selon les équations suivantes :

$$\text{Réaction 1 : } \Delta G_1 = -281.77 * T + 257611.83 \quad \text{Éq. 45}$$

$$\text{Réaction 2 : } \Delta G_2 = -100.14 * T + 82298.05 \quad \text{Éq. 46}$$

$$\text{Réaction 3 : } \Delta G_3 = -176.52 * T + 172365.12 \quad \text{Éq. 47}$$

$$\text{Réaction 4 : } \Delta G_4 = -33.81 * T + 37202.01 \quad \text{Éq. 48}$$

$$\text{Réaction 5 : } \Delta G_5 = -142.32 * T + 134726.19 \quad \text{Éq. 49}$$

$$\text{Réaction 6 : } \Delta G_6 = -23.76 * T + 19937.21 \quad \text{Éq. 50}$$

Il est à noter que ces équations sont obtenues à partir des énergies de Gibbs de chaque espèce. Ces énergies sont trouvées à partir des bases de données de FactSage 6.4. La variation de l'énergie de Gibbs d'une réaction pour une température T est calculée comme suit :

$$\Delta G_j(\text{à la température } T) = \sum(v_i * G_i) \quad \text{Éq. 51}$$

- ν_i : Coefficient stœchiométrique de l'espèce i
- G_i : Énergie de Gibbs de l'espèce i
- ΔG_j : la variation de l'énergie de Gibbs de la réaction j à la température T.

Pour chaque réaction on calcule la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température. Par la suite, une adaptation linéaire pour trouver l'équation de tendance de la droite est faite sur Excel. Il est important de signaler que les coefficients de régression (R^2) de ces droites pour les 6 réactions sont au-dessus de 0.99.

Après le calcul de l'énergie de Gibbs, on passe au calcul des **constantes d'équilibres** pour chaque réaction chimique. Ce calcul se fait selon l'équation suivante :

$$K_{ej} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \quad \text{Éq. 52}$$

- K_{ej} : Constante d'équilibre de la réaction i.
- ΔG : La variation de l'énergie de Gibbs de la réaction i.
- R : constante des gaz parfaits.
- T : température.

L'étape suivante du programme est le calcul du vecteur de **taux de réaction** :

$$\text{Réaction 1 : } R_1 = \left[k_1 * \left((p_{CH_4} * p_{CO_2}) - \frac{(p_{CO}^2 * p_{H_2}^2)}{(K_{e1} * P^2)} \right) \right] * \rho_c \quad \text{Éq. 53}$$

$$\text{Réaction 2 : } R_2 = \left[k_2 * \left((p_{CH_4}) - \frac{(p_{H_2}^2)}{(K_{e2} * P)} \right) \right] * \rho_c \quad \text{Éq. 54}$$

$$\text{Réaction 3 : } R_3 = \left[k_3 * \left((p_{CO_2}) - \frac{(p_{CO}^2)}{(K_{e3} * P)} \right) \right] * \rho_c \quad \text{Éq. 55}$$

$$\text{Réaction 4 : } R_4 = \left[k_4 * \left((p_{H_2} * p_{CO_2}) - \frac{(p_{CO} * p_{H_2O})}{(K_{e4})} \right) \right] * \rho_c \quad \text{Éq. 56}$$

$$\text{Réaction 5 : } R_5 = \left[k_5 * \left((p_{H_2O}) - \frac{(p_{CO} * p_{H_2})}{(K_{e5} * P)} \right) \right] * \rho_c \quad \text{Éq. 57}$$

$$\text{Réaction 6 : } R_6 = \left[k_6 * \left((p_{CO_2}) - \frac{(p_{CO})}{(K_{e6})} \right) \right] * \rho_C \quad \text{Éq. 58}$$

Avec :

- k_j : Le coefficient de vitesse de la réaction j ($k_{\text{vers les produits } j}$).
- p_i : La pression partielle de l'espèce i.
- K_{ej} : La constante d'équilibre de la réaction j.
- P : La pression totale dans le réacteur.
- ρ_C : La densité du catalyseur, avec $\rho_C = \frac{\text{masse du catalyseur}}{\text{volume occupé par le catalyseur}}$

Le vecteur des taux de réaction R est composé des taux des 6 réactions incluses dans le mécanisme. Comme on le constate dans le calcul des taux de réaction, on tient en compte des **coefficients de vitesse** dans les deux directions de l'équilibre ; c'est-à-dire, vers les produits et vers les réactifs. Pour simplifier les calculs, l'équation suivante a été appliquée :

$$K_{ej} = k_{\text{vers les produits } j} * k_{\text{vers les réactifs } j} \quad \text{Éq. 59}$$

Donc :

$$k_{\text{vers les réactifs } j} = \frac{k_{\text{vers les produits } j}}{K_{ej}} \quad \text{Éq. 60}$$

- $k_{\text{vers les réactifs } j}$: Le coefficient de vitesse de la réaction j en direction des réactifs.
- $k_{\text{vers les produits } j}$: Le coefficient de vitesse de la réaction j en direction des produits.
- K_{ej} : La constante d'Équilibre de la réaction j.

Maintenant pour le calcul de $k_{\text{vers les produits } j}$ on utilise une première estimation des énergies d'activation et des constantes d'Arrhenius. Ensuite, on calcule le taux de réaction de l'espèce i de la façon suivant :

$$r_i = \sum (v_{ij} * R_j) \quad \text{Éq. 61}$$

- v_{ij} : Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j.
- R_j : Taux de la réaction j.

Par la suite, on résout les équations différentielles suivantes pour le calcul des nombres de moles des espèces :

$$r_i = \frac{dn_i}{dz} \text{ Éq. 62}$$

- r_i : Le taux de réaction de l'espèce i
- dn_i : La variation du nombre de moles de l'espèce i au cours de l'avancement dans le réacteur tubulaire.
- dz : La variation de la distance z dans le réacteur tubulaire.

Après la résolution de ces équations différentielles, on compare les valeurs calculées avec les valeurs obtenues expérimentalement. Une boucle d'itération pour minimiser la différence entre les valeurs expérimentales ainsi que les valeurs estimées a été ajoutée. Cette boucle fonctionne de la façon suivante : elle continue de varier les valeurs des énergies d'activation et des constantes d'Arrhenius et refait le même calcul précédent jusqu'à ce que l'erreur entre l'expérience et le calcul soit la plus petite possible.

Après le programme trace deux graphiques : le premier représente les fractions molaires calculées ainsi que celles expérimentales. Le deuxième trace les conversions expérimentales et calculées du méthane et du CO₂.

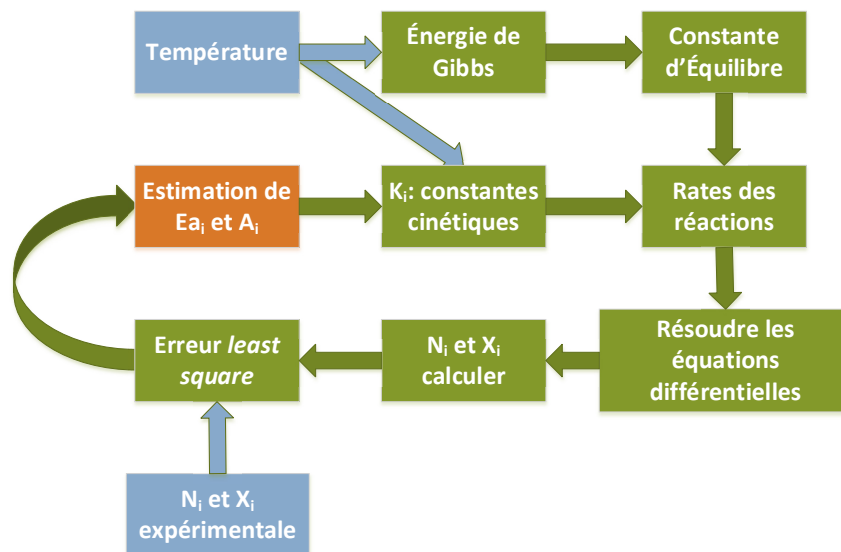


Figure 18 : Séquence de déroulement des opérations du programme 'reactor fitting'.

3.3.2 CFD de la zone catalyseur

La méthode suivie pour la modélisation de la zone catalyseur a été détaillée dans le chapitre 3.2.3.B. Toutefois, il est important de mentionner les grandes lignes suivies pour la conception du modèle. Ces grandes lignes sont schématisées dans le diagramme suivant :

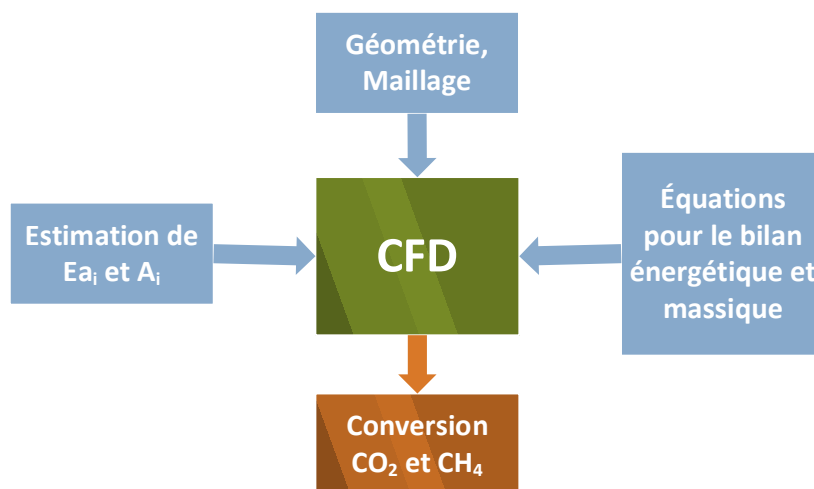


Figure 19 : Séquence de déroulement de la simulation de la zone catalyseur

La géométrie choisie pour ce calcul est la zone catalyseur qui est considérée comme une zone poreuse dont la porosité est égale à 0,97. À partir des valeurs estimées des énergies d'activation et des constantes d'Arrhenius trouvées par le programme de *fitting* et tenant compte du transfert de chaleur par convection et par conduction, le calcul fluide-dynamique, par l'intermédiaire de FLUENT, permet de déterminer les conversions du méthane et du CO_2 .

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Résultats expérimentaux et discussion

Dans la partie expérimentale, trois parties importantes vont être abordées. La première traite de la technique d'activation du catalyseur. La deuxième, quant à elle, sera consacrée aux résultats de l'étude cinétique. Cette dernière a été divisée en deux catégories de catalyseur : une catégorie utilisant un catalyseur activé est une autre utilisant un catalyseur non activé. La raison pour laquelle il a été choisi de procéder de la sorte est que le catalyseur change de comportement

lorsque la réaction commence à basse température. En effet, allant de 700°C à 925°C le catalyseur perd ses caractéristiques cinétiques par rapport à un catalyseur qui subit la réaction directement à 925°C. Ceci est dû au changement du degré d'oxydation du catalyseur. Cependant, si l'on fait le même essai avec un catalyseur non activé et allant de 700 à 925°C, les conversions à la fin sont plus élevées avec un léger avantage pour le CO₂. Les expériences de mes prédécesseurs à la chaire de recherche ont montré que si la conversion du CO₂ est plus élevée que celle du CH₄, le catalyseur perd ses caractéristiques à long terme. Plus de détails seront discutés dans la partie analyse correspondante de chaque catégorie.

Finalement, la troisième partie présentera les estimations des énergies d'activation pour les réactions choisies dans le modèle cinétique.

4.1.1 Résultats des essais d'activation du catalyseur

L'activation du catalyseur est une partie cruciale dans le processus de production du gaz de synthèse. L'utilisation de la laine d'acier telle quelle ne permet pas d'obtenir les conversions désirées, un traitement initial est nécessaire. Une technique d'activation pour la laine d'acier a été développée en variant le ratio oxydant/réducteur de façon systématique. Toutefois, la procédure d'activation ne va pas être décrite dans ce rapport puisqu'elle fait l'objet d'un brevet en cours de rédaction.

Cette activation de la laine d'acier a permis de réduire la barrière énergétique pour la réaction de reformage puisque des conversions dépassant les 99% sont atteintes à une température de 925°C. En comparant avec un catalyseur non activé et opérant à la même température, ces conversions sont en bas de 75% pour le méthane.

Pour donner du concret au lecteur, il a été décidé de montrer les résultats d'un essai typique d'activation sans dévoiler la procédure opérationnelle.

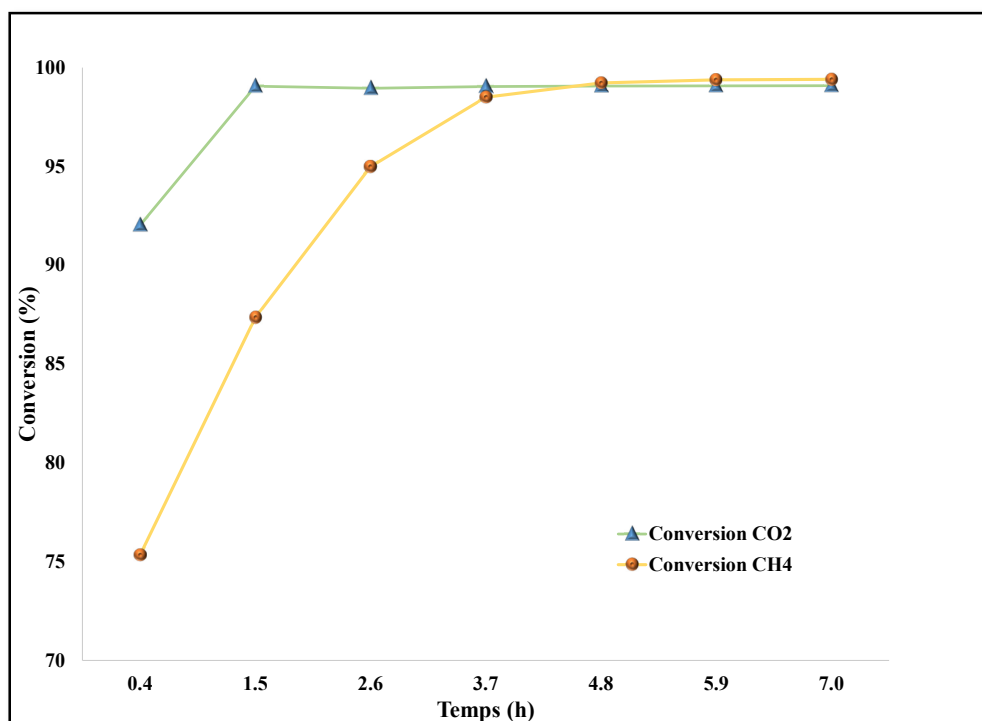


Figure 20 : Évolution de la conversion au cours de l'activation du catalyseur

Comme le montre le graphique ci-dessus, la technique d'activation du catalyseur ne dépasse pas 7 heures de fonctionnement.

4.1.2 Étude cinétique avec un catalyseur activé

Après activation du catalyseur, on alimente le réacteur avec un débit de 1 L/min, une composition équimolaire entre le méthane et le CO₂, une pression atmosphérique et à une température allant de 700 à 925°C tel qu'indiqué dans le tableau 3.

Tableau 3 : Données expérimentales pour la variation de température

Température (°C)	Ratio CO ₂ /CH ₄
700	1
725	1
750	1
775	1
800	1
825	1
850	1
875	1
900	1
925	1

Il est à noter que ces températures sont mesurées à l'entrée du catalyseur.

La durée entre chaque palier de température est d'une heure. L'objectif de cette étude est de voir l'effet de la température sur la conversion. Pour chaque température, on cherche à déterminer le coefficient de vitesse à l'aide du programme développé *reactor fitting*. En général, la forme de la loi d'Arrhenius ne change pas avec la température, seule la valeur du coefficient de vitesse qui varie. Ensuite on peut établir l'équation qui relie le coefficient de vitesse et la température. Les résultats expérimentaux de cette étude cinétique sont présentés dans les figures 21 et 22.

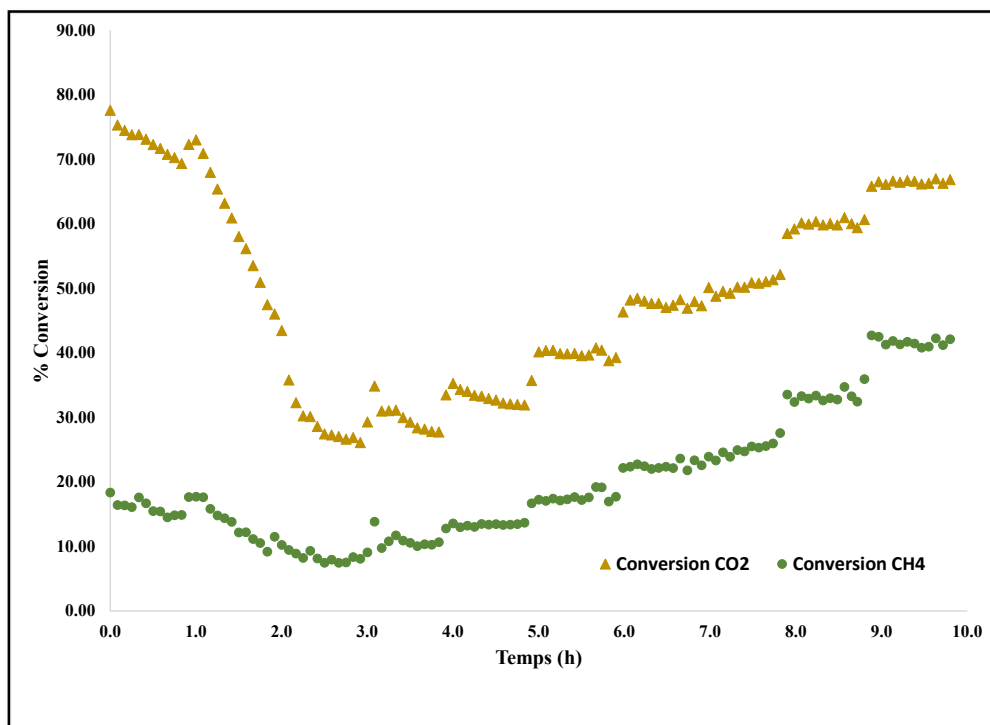


Figure 21 : Évolution de la conversion en fonction du temps avec un catalyseur activé

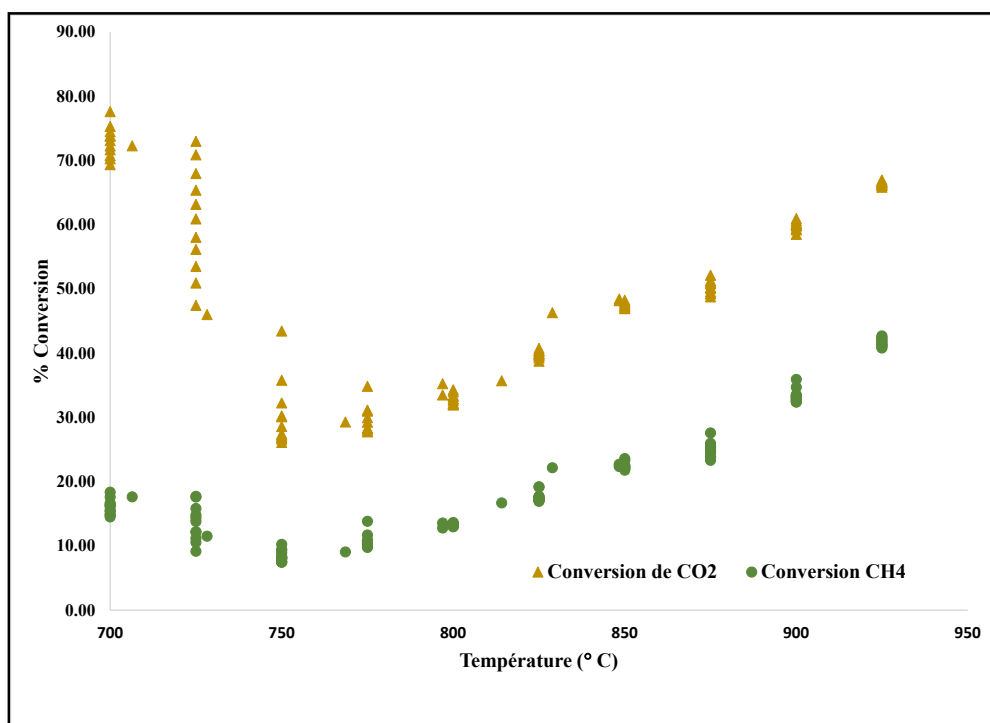


Figure 22 : Évolution de la conversion en fonction de la température avec un catalyseur activé

On observe qu'il y a deux cas de figure, une première entre 700 et 775 °C dans laquelle la conversion diminue avec la température. Ce comportement anormal a suscité beaucoup de questionnements sur les phénomènes qui ont pu se produire. Tandis qu'entre 775 et 925 °C, la conversion est proportionnelle à l'augmentation de la température. Avant d'entamer la discussion, il est important de noter que le catalyseur activé comporte un dépôt de carbone suite à l'activation de ce dernier. Pour répondre clairement à nos questionnements, un bilan atomique de carbone et d'oxygène a été fait en mesurant ce qui entre et ce qui sort du réacteur. Les résultats des bilans sont présentés dans les figures 23 et 24 :

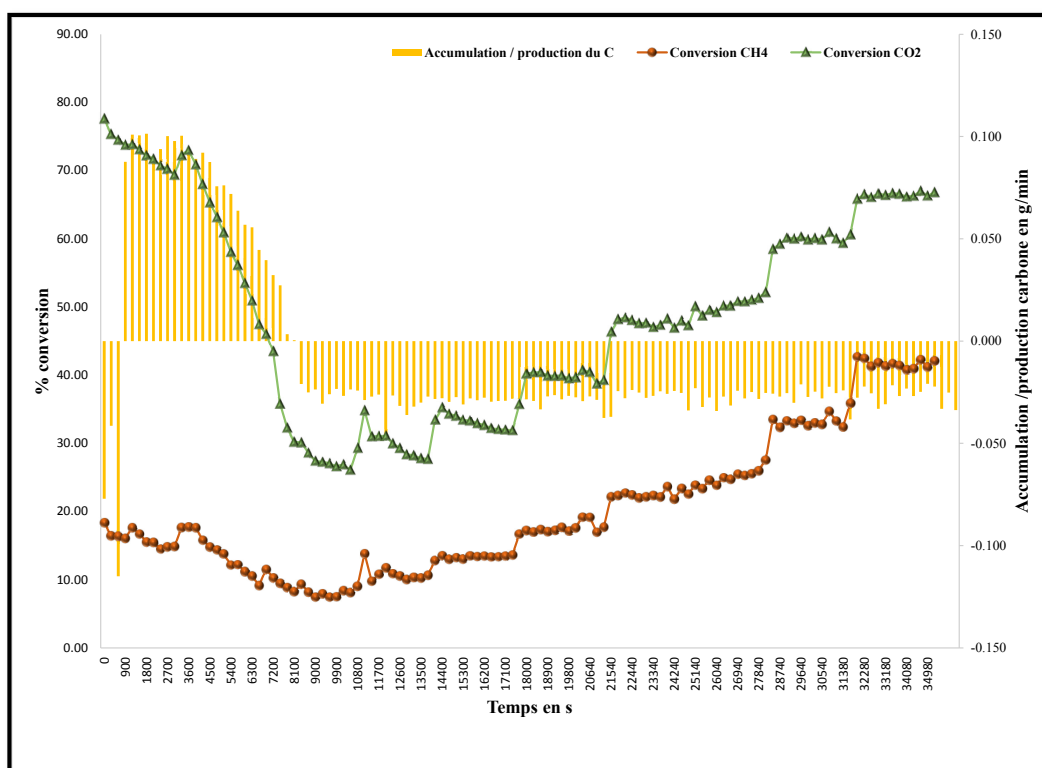


Figure 23 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse de carbone

Lorsque les barres jaunes sont au-dessus de 0 (accumulation), cela veut dire qu'on a production du carbone. D'une autre façon, on peut dire qu'on consomme le carbone déposé lors de l'activation du catalyseur. Par ailleurs, lorsque les barres sont en bas de 0, ceci veut dire qu'on dépose du carbone sur le catalyseur.

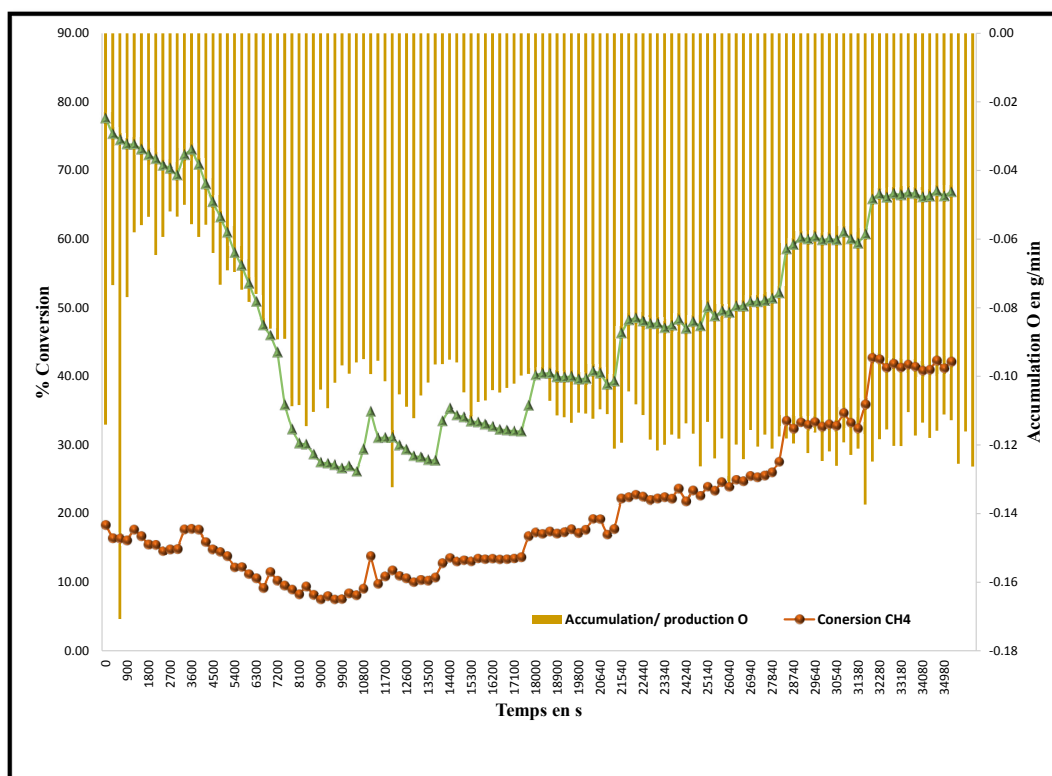


Figure 24 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse d'oxygène

On observe ici qu'on a toujours accumulation d'oxygène. Ceci veut dire, qu'on oxyde toujours le catalyseur, sauf qu'entre 700 et 775 °C, cette oxydation est moins prononcée comparativement avec les températures au-delà de 775 °C. Plus de détails vont être discutés dans les paragraphes qui suivent.

Entre 700 et 775 °C : il est nettement remarquable qu'entre ces deux températures on consommait le carbone présent dans le catalyseur après activation. La seule explication à ce phénomène est que la réaction de Boudouard est dominante : $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$. Par conséquent, la conversion est plus élevée au début pour le CO_2 et plus la concentration du carbone diminue, plus la conversion du CO_2 diminue. Pour ajouter des arguments à cette hypothèse, on va regarder l'équilibre thermodynamique de l'équation de Boudouard.

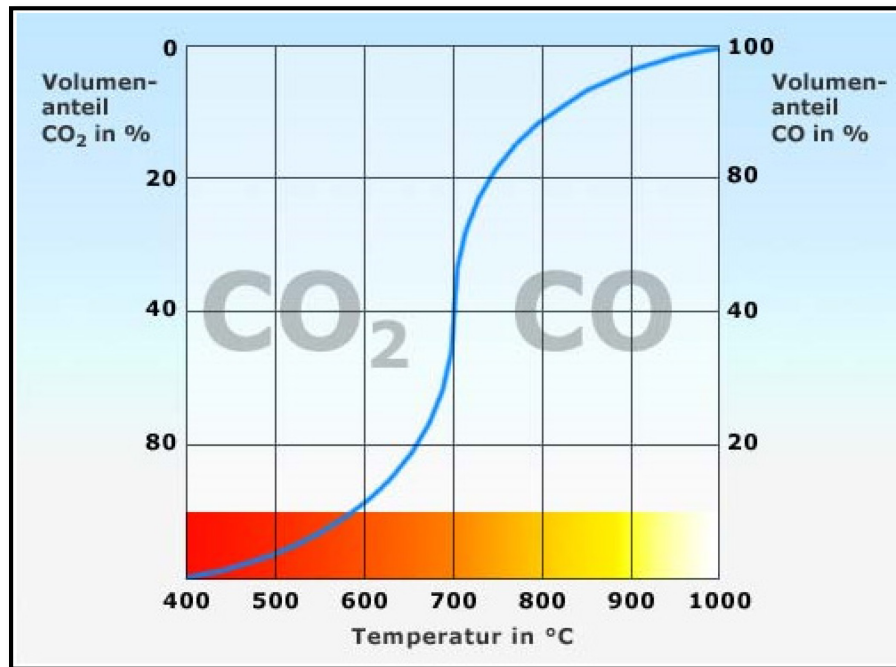


Figure 25 : Courbe d'équilibre de la réaction de Boudouard (Foundry 2015)

On observe très bien qu'au-delà de 700 C, on favorise la production de CO et la consommation de CO₂ et du carbone. Ce dernier ne peut provenir que de l'étape d'activation du catalyseur.

Par ailleurs, il y a aussi l'oxydation du catalyseur. Cette oxydation est plus faible dans cette fourchette de température puisque la réaction de Boudouard est dominante.

Entre 775 et 925 °C : l'augmentation de la conversion du méthane est principalement due au craquage du méthane. Ceci peut être expliqué par l'accumulation du carbone qui se fait dans cette fourchette de température : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. De même, l'accumulation de l'oxygène indique qu'on a une oxydation du catalyseur selon ces deux réactions :



Les faibles conversions à 925 °C (comparativement à un essai où l'on commence directement à 925 °C) peuvent être expliquées par la formation de la magnétite Fe_3O_4 , qui n'est pas favorable pour la réaction de reformage à sec (Banville et al., 2013). La formation de Fe_3O_4 est prouvée par l'analyse DRX du catalyseur.

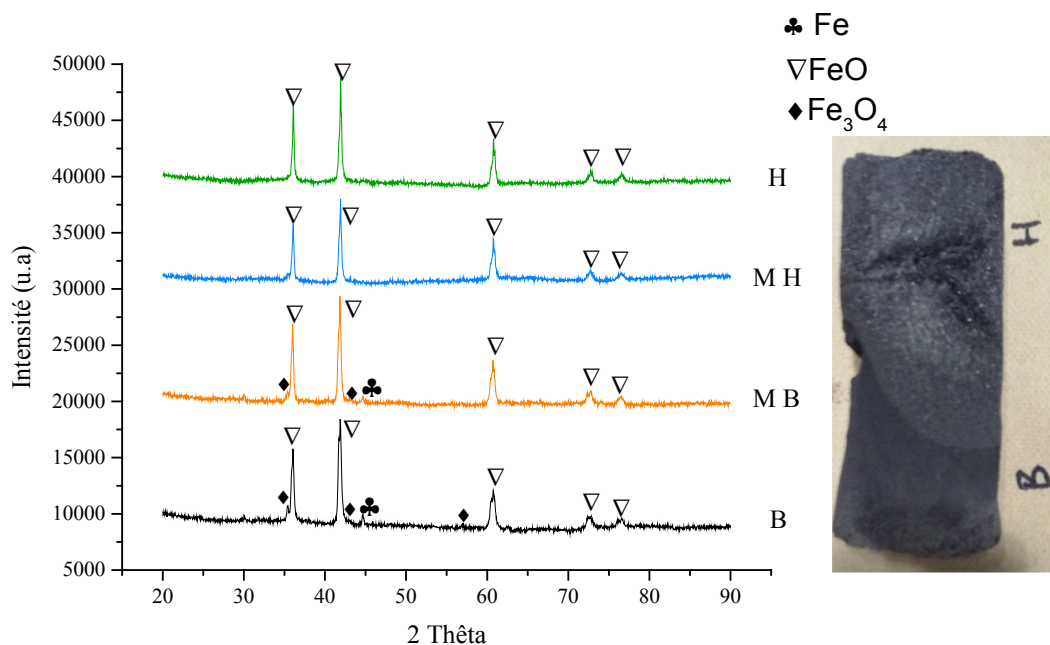


Figure 26 : Analyse DRX du catalyseur après l'essai de cinétique. B est le bas du catalyseur, M B est le milieu bas, M H est le milieu haut et H est le haut du catalyseur

4.1.3 Étude cinétique avec un catalyseur non activé

Cette fois-ci, le catalyseur n'a pas subi une activation. Le débit d'alimentation est de 1 L/min, la pression est de 1 atmosphère et la température varie de 700 à 925 °C avec un pas de 25 °C. L'intervalle entre chaque palier de température est d'une heure, l'analyse des gaz se fait à chaque 5 min. Autrement dit, les mêmes conditions que l'essai précédent ont été fixées sans l'activation du catalyseur. L'objectif de cette étude est de voir le comportement à 925 °C et de vérifier si on aura toujours une diminution de la conversion au début de l'essai.

De même, on va déterminer l'équation qui relie le coefficient de vitesse à la température en utilisant le programme *reactor fitting*. Le résultat expérimental de cette étude cinétique est présenté dans le graphique suivant :

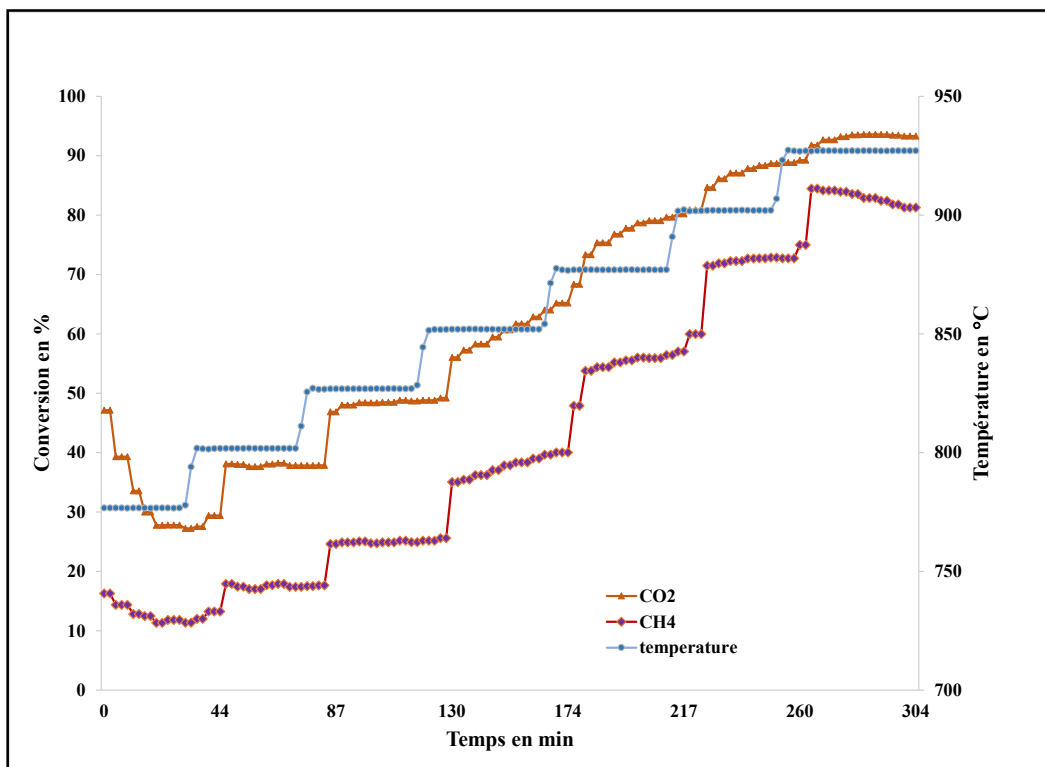


Figure 27 : Évolution de la conversion en fonction de la température pour un catalyseur non activé

Il est clair que la conversion, dans ce cas, suit l'augmentation de la température. Elle suit la loi d'Arrhenius. Ce qui veut dire que le coefficient de vitesse augmente avec l'augmentation de la température. Il est important de noter que cette fois-ci, on n'a pas eu cette diminution prononcée de la conversion de CO₂ causée par la présence du carbone déposé lors de l'activation. Ce qui confirme les hypothèses présentées dans la partie 4.1.2.

Pour comprendre les phénomènes chimiques qui ont eu lieu lors de cette expérience, un bilan atomique de carbone et d'oxygène ont été réalisés :

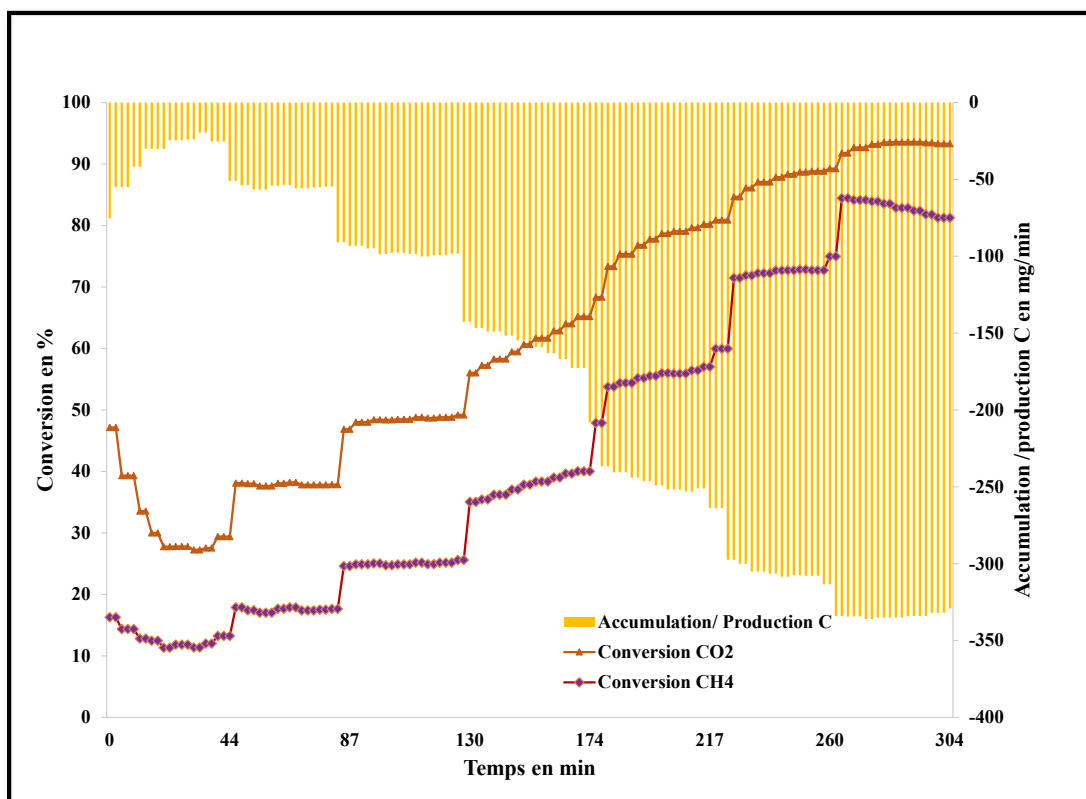


Figure 28 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse de carbone

On observe qu'on a une accumulation de carbone proportionnelle à la conversion et suit la même allure que la conversion du méthane. Ce qui laisse croire que le craquage du méthane domine l'évolution de la conversion du méthane : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$.

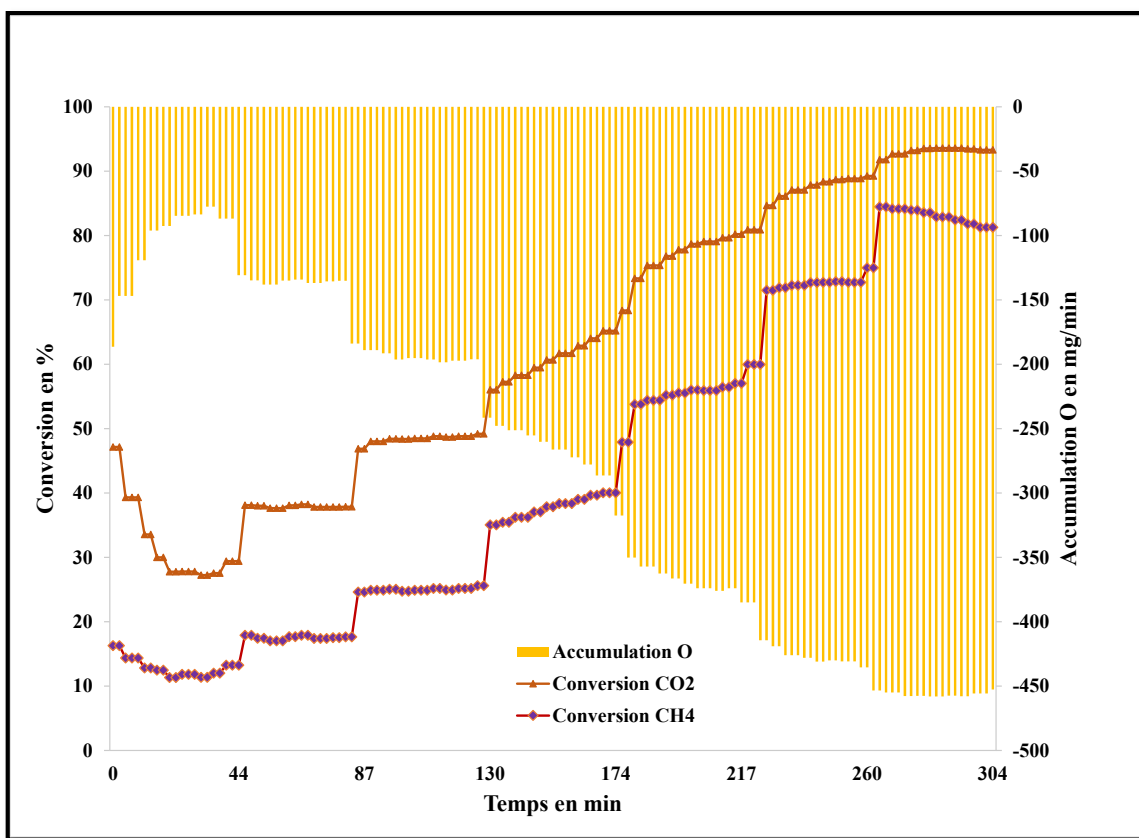


Figure 29 : Évolution de la conversion en fonction du temps incluant un bilan de masse d'oxygène

L'accumulation de l'oxygène est proportionnelle à la conversion et suit la même allure que la conversion du dioxyde de carbone. Ce qui laisse à supposer que l'oxydation du catalyseur se fait tout au long de l'essai. Par ailleurs, la conversion à 925 °C est semblable aux résultats habituels lorsqu'on fonctionne directement à cette température. La question qui se pose est pourquoi lorsqu'on travaille avec un catalyseur activé on obtient une faible conversion à la fin de l'essai d'étude cinétique ? La réponse pourrait être expliquée par la simple raison que le catalyseur activé est déjà oxydé est qu'il est composé de Fe, de carbone et de FeO. Par la suite, lorsqu'on fonctionne à partir de 700 °C, une partie de FeO se convertit en Fe₃O₄ qui est moins actif et est la cause de cette diminution de conversion. La réaction d'oxydation du FeO est la suivante : $FeO + CO_2 \rightarrow CO + Fe_3O_4$. Tandis que lorsqu'on travaille avec un catalyseur non activé, le catalyseur se trouve à l'état métallique Fe. Une partie de ce fer s'oxyde pour donner naissance à FeO. Cette phase est favorable pour obtenir de bonnes conversions. La réaction d'oxydation du fer métallique est la suivante : $Fe + CO_2 \leftrightarrow FeO + CO$.

4.2 Estimation de l'énergie d'activation

La connaissance de la valeur de la constante d'équilibre d'une réaction permet de confirmer si une réaction est favorable ou non au point de vue thermodynamique. Cependant, elle ne fournit aucune information sur la vitesse à laquelle la réaction aura lieu. Par contre, le coefficient de vitesse le permet. Ce coefficient dépend de l'énergie d'activation et de la constante pré-exponentielle dans la loi d'Arrhenius. La connaissance de ces deux facteurs est primordiale pour la définition de l'équation du coefficient de vitesse.

Le programme baptisé *Réacteur fitting*, permet d'estimer l'énergie d'activation et la constante d'Arrhenius pour chaque réaction du modèle cinétique. Les paragraphes 4.2.1 et 4.2.2 montrent les résultats pour un catalyseur activé et un autre non activé.

4.2.1 Estimation de l'énergie d'activation pour un catalyseur activé

Pour le *fitting* entre les résultats expérimentaux et ceux calculés, il a été décidé de travailler dans l'intervalle de température situé entre 775 et 925 °C. Dans cet intervalle, pour les deux essais, la conversion est proportionnelle à la température. Il est à noter que cette étude inclue seulement la variation des concentrations des espèces en phase gazeuse.

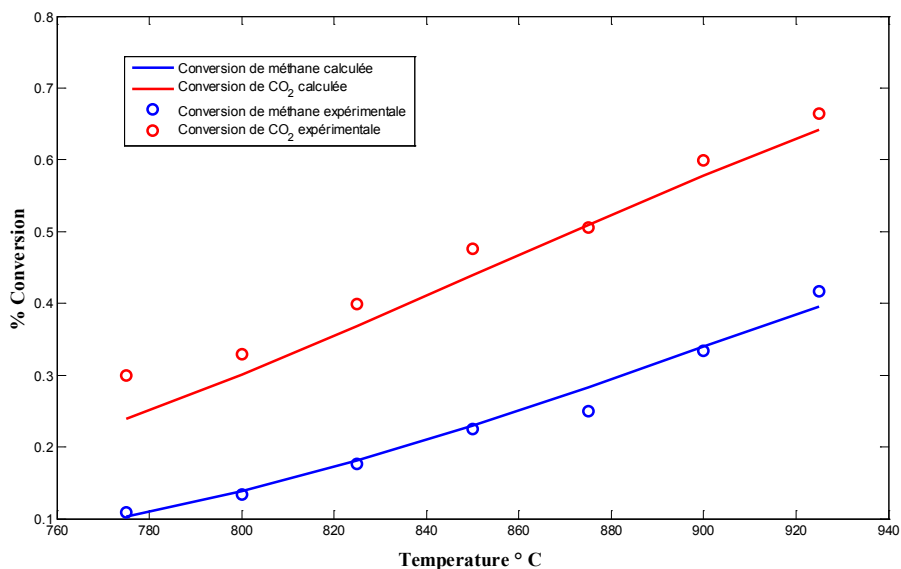


Figure 30 : Graphique présentant le lissage entre les conversions calculées et celles expérimentales pour un catalyseur activé

Il est important de signaler que le programme minimise l'erreur entre les conversions expérimentales et calculées ainsi que les fractions molaires expérimentales et calculées en utilisant soit la fonction *fminsearch* ou *lsqnonlin*. La première est plus rapide, mais elle peut donner des valeurs négatives. Tandis que la deuxième est lente, mais plus sûre.

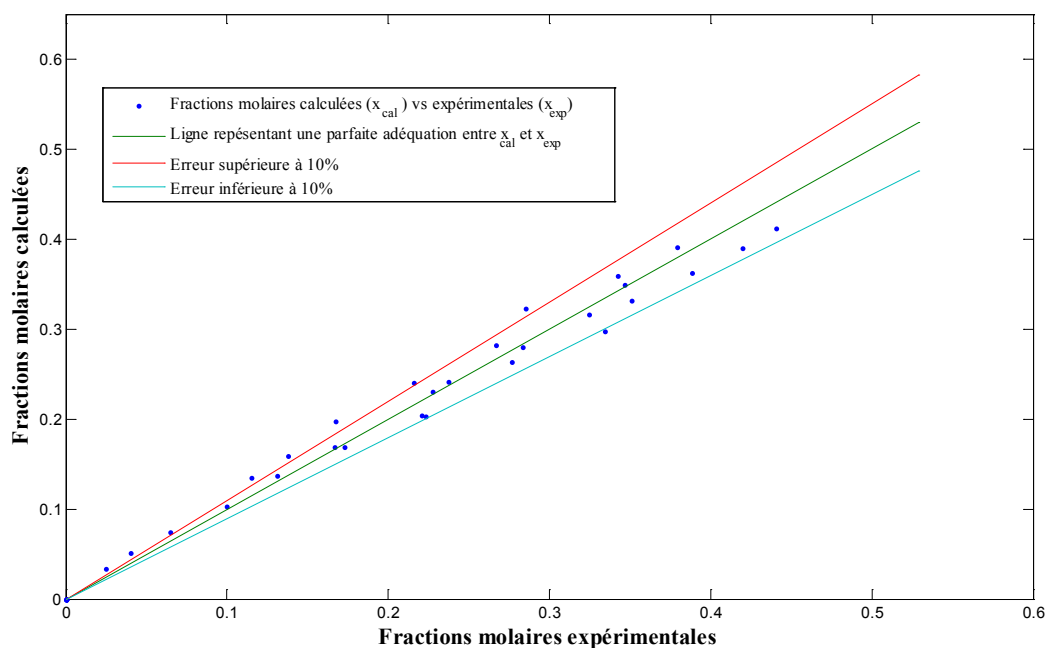


Figure 31 : Graphique présentant le lissage entre les fractions molaires calculées et celles expérimentales pour un catalyseur activé

Selon ces résultats, on observe que l'adéquation entre les fractions molaires calculées et celles expérimentales est bonne, quelques points qui sortent de l'intervalle de 10% d'erreur. Ce qui donne une bonne satisfaction et un degré de confiance acceptable par rapport aux résultats du *fitting*. Même remarque peut être signalée pour le *fitting* des conversions de méthane et CO₂.

Le tableau ci-après résume les valeurs des énergies d'activation ainsi que les constantes d'Arrhenius pour chaque réaction du modèle réactionnel choisi.

Tableau 4 : Valeurs estimées des énergies d'activation et de la constante d'Arrhenius

Réactions	A (*)	Ea (kJ/mol)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	1,022e-004	177,5
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	4,874e-005	81,30
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$	5,714e-007	41,00
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,002e+003	196,1
$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	3,858e+000	191,2
$\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$	1,271e-002	200,0

* L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction

Selon la théorie des collisions des réactions en phase gazeuse, une réaction ne peut se produire que si les espèces réactives entrent en collision avec une énergie cinétique égale ou supérieure à l'énergie d'activation. D'autre part, le coefficient de vitesse A, appelé aussi facteur de fréquence, tient en compte du pourcentage de collisions et de la direction de contact. Par conséquent, plus ce facteur est grand, plus la fréquence de collision est importante. Toutefois, même si les molécules se heurtent entre elles, si elles n'ont pas une énergie cinétique égale ou supérieure à l'énergie d'activation, la réaction n'aura pas lieu. Donc, si une réaction a une faible énergie d'activation, il est plus facile de franchir la barrière énergétique et donner naissance aux produits. Par conséquent, on peut dire que le **craquage du méthane** et la **réaction de Boudouard** dominent la conversion du méthane et du CO₂ lorsqu'on travaille avec un catalyseur activé. De même, si une réaction a une énergie d'activation élevée, la chance de réussite d'une collision est minime. Selon les résultats, l'oxydation du fer métallique est l'étape déterminante et c'est elle qui détermine la vitesse de la réaction dans le cas où l'on considère que ce sont des réactions successives. En effet, elle possède la plus grande énergie d'activation et un facteur de fréquence assez faible. Il est important de signaler qu'on ne retrouve pas l'eau lors des expériences, puisque c'est un intermédiaire réactionnel. Il est produit par la réaction 4 et est consommé au cours de la réaction 5.

Par ailleurs, la réaction de Boudouard, en ayant la plus faible énergie d'activation, se produit plus facilement suivie du craquage du méthane.

4.2.2 Estimation de l'énergie d'activation pour un catalyseur non activé

De même que pour un catalyseur activé, il a été décidé de travailler dans l'intervalle de température situé entre 775 et 925 °C pour faire le *fitting*. Dans cet intervalle, pour les deux essais, la conversion est proportionnelle à la température.

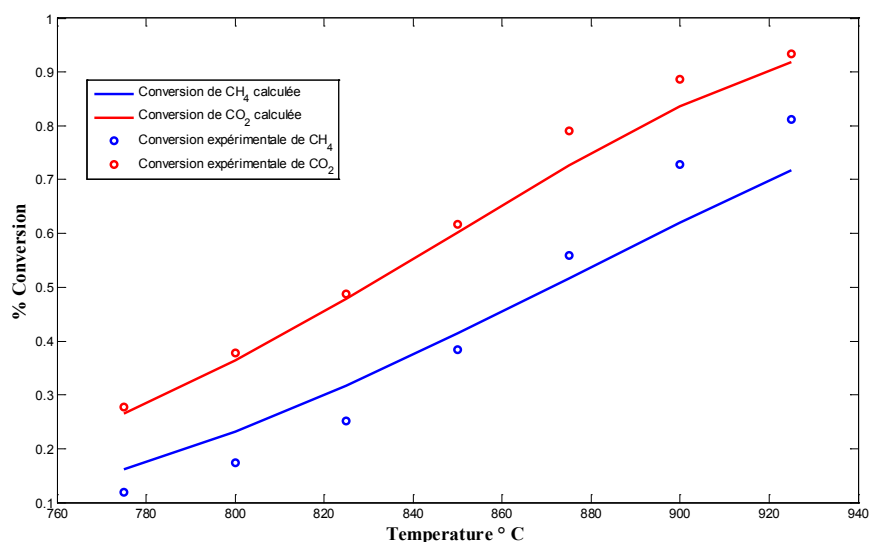


Figure 32 : Graphique présentant le lissage entre les conversions calculées et celles expérimentales pour catalyseur non activé

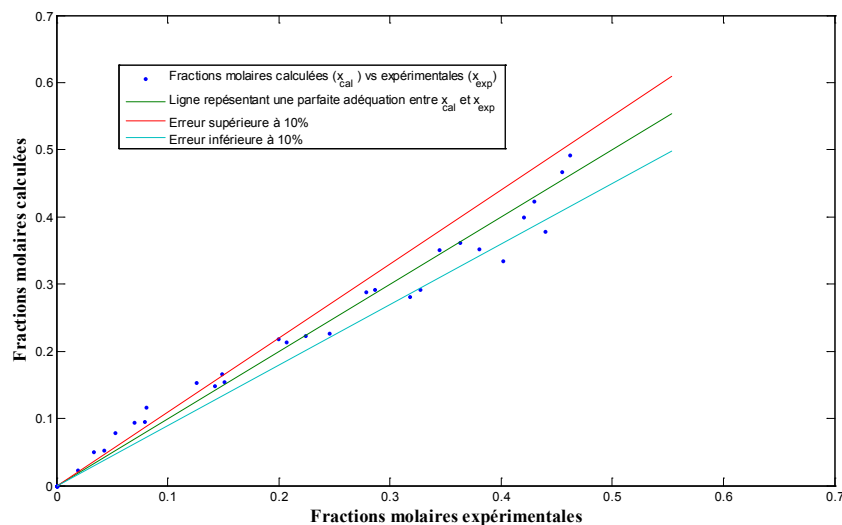


Figure 33 : Graphique présentant le lissage entre les fractions molaires calculées et celles expérimentales pour un catalyseur non activé

On observe que les lignes de *fitting* des conversions calculées pour le CO₂ (en rouge) et pour le méthane (en bleu) suivent l'allure des points expérimentaux en rouge et en bleu correspondants aux conversions de CO₂ et de méthane respectivement. De même, l'adéquation entre les fractions molaires calculées et celles expérimentales est bonne. Toutefois, quelques points dépassent légèrement l'intervalle de 10% d'erreur. La satisfaction envers le *fitting* est convenable et le niveau de confiance est acceptable. Ci-dessous les résultats des valeurs estimées des énergies d'activation et des constantes d'Arrhenius pour chaque réaction du modèle cinétique.

Tableau 5 : Valeurs estimées des énergies d'activation et de la constante d'Arrhenius

Réaction	A (*)	Ea (kJ/mol)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	2.178e-012	108.7
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	1.428e+000	159.3
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$	2.181e-002	204.8
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.082e+003	203.3
$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	3.375e+002	200.4
$\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$	6.481e-003	141.7

* L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction

Selon les résultats, on remarque que la fréquence de collision est importante pour la réaction de *water gaz shift inverse*, la réaction de reformage du carbone ainsi que le craquage du méthane. Toutefois, la barrière énergétique est plus grande que les deux premières suit à de valeurs d'énergie d'activation plus élevées. Par conséquent, même si les espèces se heurtent entre elles, si elles n'ont pas une énergie cinétique au moins égale à cette énergie d'activation, la réaction n'aura pas lieu. Par ailleurs, la réaction d'oxydation du fer métallique ainsi que le craquage du méthane ont une énergie d'activation moins prononcée que les autres. On peut dire que la **réaction d'oxydation du fer** métallique et la **réaction de craquage** du méthane dominent la conversion du méthane et du CO₂ lorsqu'on fonctionne avec un catalyseur non activé.

4.3 Résultats de la modélisation par CFD

Pour comprendre le mouvement des fluides ainsi que les interactions avec leur environnement : échange thermique par convection, échange thermique par conduction, échange thermique par radiation, la qualité du mélange entre les espèces ainsi que les réactions chimiques, il a été décidé de séparer la conception des modèles en deux parties. La première partie consiste à étudier la zone de mélange. La deuxième, quant à elle, va être consacrée à l'étude de la zone catalyseur.

4.3.1 Modélisation de la zone de mélange

Dans l'objectif d'augmenter le débit de production à 20 L/min en utilisant le même réacteur, il est judicieux de faire une modélisation de la zone de mélange pour savoir si on aura un bon *mixing* entre les réactifs avant d'atteindre la zone catalyseur. La zone de mélange a été fixée à 12 po, le débit du méthane et de CO₂ ont été fixés à 10 L/min chacun, la température de la paroi de la zone de mélange est à 950°C et la température d'alimentation est à 25 °C. Pour dire qu'on a un bon mélange, il faut que la fraction molaire du méthane et celle du CO₂ à 12 po soient égales à 0,5. Donc, il faut qu'on ait un mélange équimolaire à l'entrée de la zone catalyseur. De même, il faut que ces deux réactifs atteignent une température de 950°C. Il est important de noter que dans la zone de mélange, on n'inclut pas les réactions chimiques, seul le transfert de chaleur et la diffusion des espèces sont mis en jeu.

Les présentations des résultats vont être faites en deux catégories. La première traite de la qualité du mélange et de la diffusion des espèces. La deuxième partie va parler de la qualité du transfert de chaleur. Ensuite, d'autres configurations géométriques vont être dévoilées à des fins d'améliorations du réacteur actuel.

Qualité du mélange :

Échelle colorée par la fraction molaire de CO_2

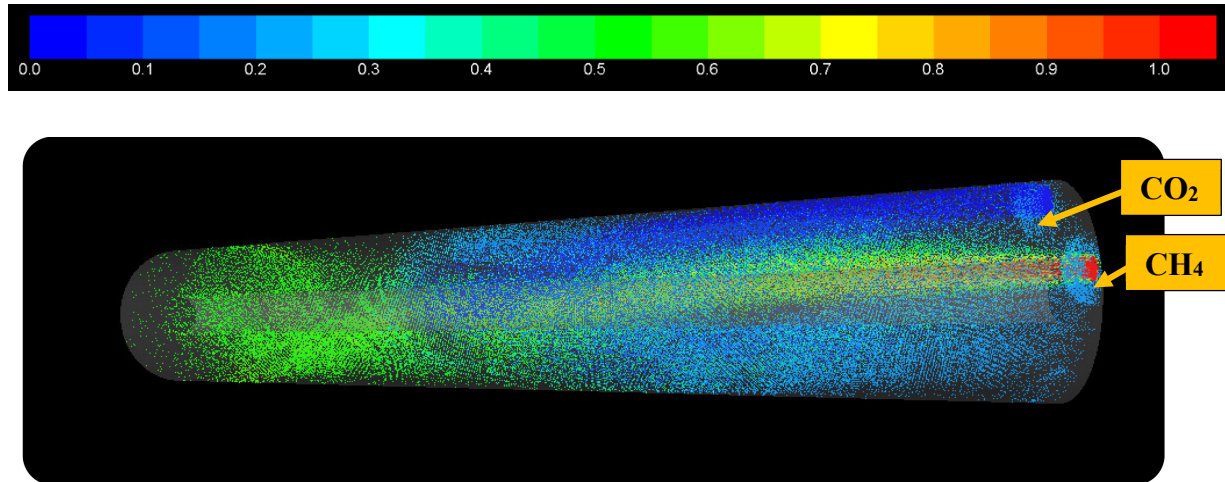


Figure 34 : Résultats CFD montrant l'évolution de la fraction molaire de CO_2 dans la zone de mélange

On observe que le mélange entre le CO_2 et le méthane à un débit de 20 L/min n'est pas efficace si on fonctionne avec le réacteur tel quel. En effet, on n'obtient pas une fraction de 0.5 égale entre les deux espèces. Les deux espèces ne se mélangent pas comme il faut. Des propositions pour l'amélioration de la diffusion entre les réactifs vont être présentées dans le paragraphe qui suit.

Qualité du transfert de chaleur :

Échelle colorée par la température des espèces (K)

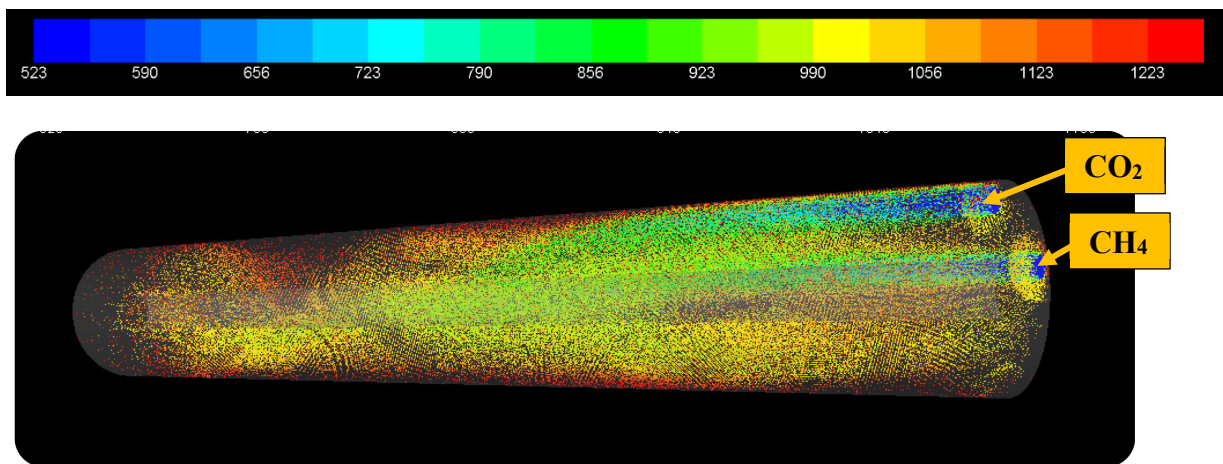


Figure 35 : Résultats CFD montrant la température des espèces le long de la zone de mélange

On observe que le transfert de chaleur entre la paroi et le gaz réactif à un débit de 20 L/min n'est pas performant si on garde le réacteur tel quel. En effet, on n'obtient pas une température uniformément égale à 950°C à l'entrée du catalyseur. Par conséquent, des améliorations dans la géométrie du réacteur doivent être faites.

La première amélioration va se faire en ajoutant deux chicanes à l'intérieur de la zone de mélange. Ces chicanes sont séparées de 2 pouces entre elles et l'alimentation. Un rayon de 0,25 po entre la paroi et chaque chicane permet le passage de façon serrée du gaz.

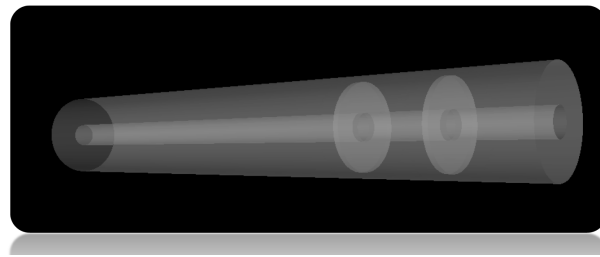


Figure 36 : Géométrie de la zone de mélange, incluant deux chicanes pour améliorer le transfert de chaleur et le contact entre les espèces

La deuxième amélioration comporte les mêmes modifications que la première, sauf que cette fois-ci on ajoute une connexion en forme de T qui relie les deux réactifs pour créer un jet turbulent qui permettrait d'augmenter le contact et améliorer la diffusion.

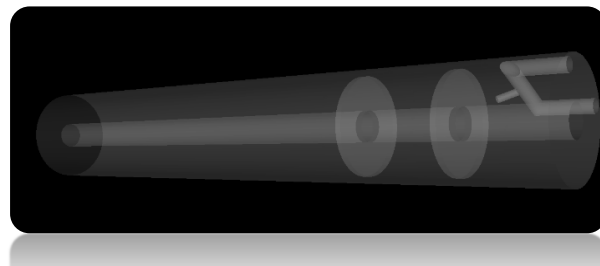


Figure 37 : Géométrie de la zone de mélange, incluant deux chicanes et une connexion en T pour améliorer le transfert de chaleur et le contact entre les espèces

Qualité du mélange :

Échelle colorée par la fraction molaire de CO_2

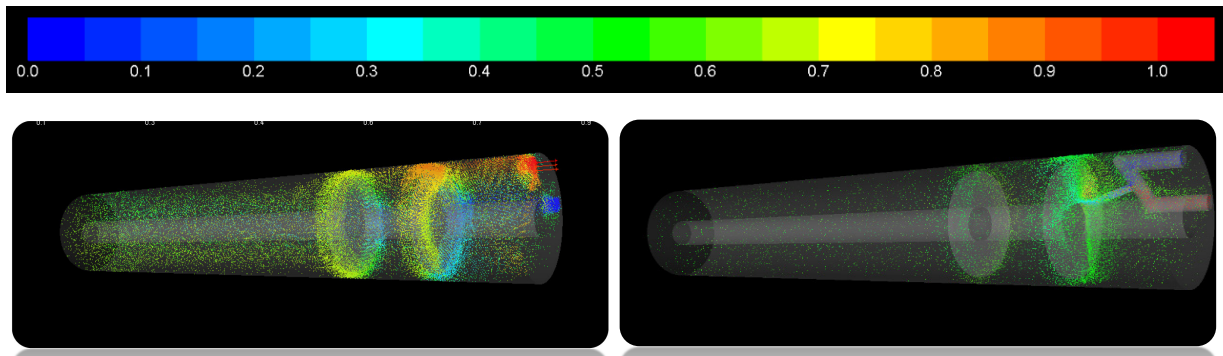


Figure 38 : Résultats CFD montrant l'évolution de la fraction molaire de CO_2 dans la zone de mélange. À gauche, la configuration avec deux chicanes. À droite la configuration incluant la connexion en T.

On observe que pour les deux cas, on obtient quasiment un mélange quasi équimolaire entre le méthane et le CO_2 (0.49-0.51). Donc, la diffusion entre les espèces ainsi que la collision entre elles est nettement améliorée par l'ajout des chicanes et la connexion en forme de T.

Qualité du transfert de chaleur :

Échelle colorée par la température des espèces (K)

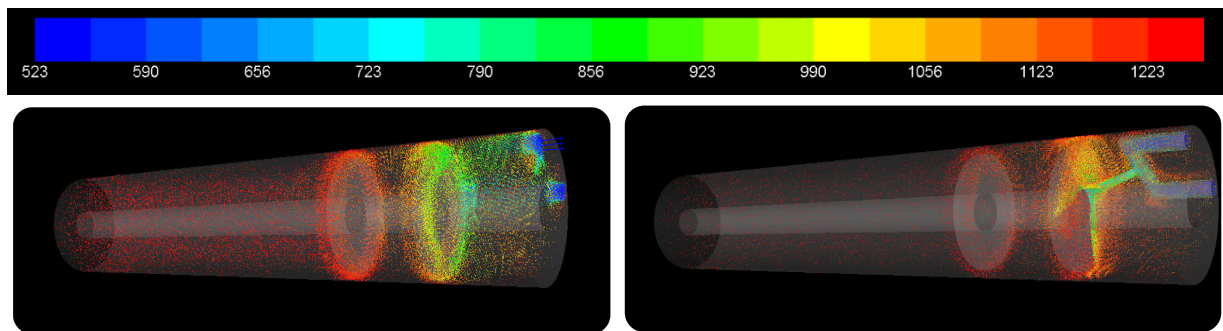


Figure 39 : Résultats CFD montrant l'évolution de la température des espèces dans la zone de mélange. À gauche, la configuration avec deux chicanes. À droite la configuration incluant la connexion en T.

On remarque que le transfert de chaleur est vraisemblablement amélioré. Le contact avec la paroi est accentué autour des chicanes ce qui permet d'améliorer le transfert convectif forcé dans ces deux zones. De même, le jet de gaz sortant de la connexion en T favorise le transfert de chaleur et augmente le contact entre le gaz et la première chicane. Dans les deux cas de figure, on atteint une température uniforme de 950 C à l'entrée de la zone catalyseur.

Par ailleurs, pour la réalisation des modifications, après discussion avec le technicien électromécanique, l'ajout de la connexion en T a été avorté suite à la difficulté de soudage sur de l'inconel 625 et la petite épaisseur des parois. Toutefois, il a été décidé d'ajouter 4 chicanes au lieu de 2 pour en être sûr d'obtenir de bons résultats.

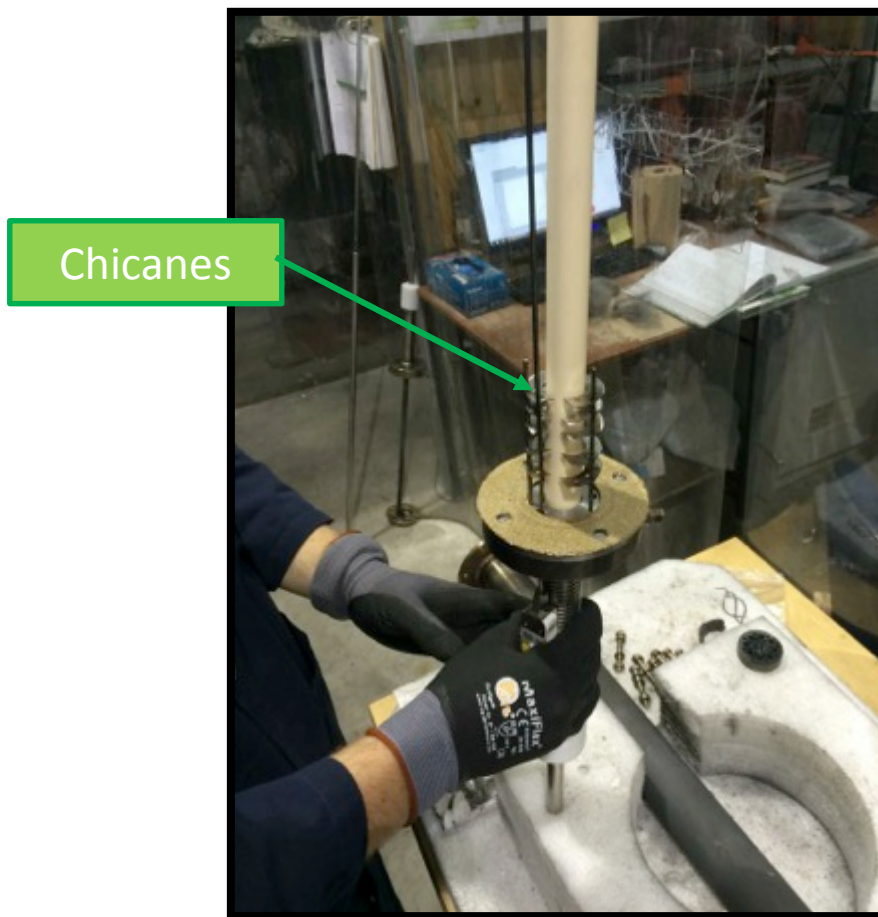


Figure 40 : Image montrant l'installation des chicanes sur l'électrode.

Après installation des chicanes, un thermocouple est placé à l'entrée du catalyseur pour mesurer la température du gaz. Avec un débit de 20 L/min, on a fixé la consigne du four à 925 °C. La température mesurée à l'entrée du catalyseur est de 925 °C. Malheureusement, il n'y a pas moyen de mesurer la fraction molaire du gaz à l'entrée de la zone catalyseur. Toutefois, on s'est fié seulement au transfert de chaleur qui ne permettait pas d'avoir la température désirée. Par

ailleurs, les essais sont en cours de réalisation et d'optimisation et feront l'objet du projet principal d'un post-doc.

4.3.2 Modélisation de la zone catalyseur

La modélisation de la zone catalyseur a été faite en 2D (axis-symétrie) sur ANSYS FLUENT. Le débit est le même que celui utilisé dans les essais de cinétique : 1L/min. Ceci est pour pouvoir comparer entre la conversion expérimentale est celle du CFD. Les paramètres cinétiques utilisés dans ce modèle sont ceux obtenus par le programme *reactor fitting* pour l'essai utilisant un catalyseur non activé puisque ce dernier a donné des conversions proches des conversions habituelles qu'on obtient lorsqu'on fonctionne directement à 925 °C. Toutefois, il serait judicieux de faire d'autres tests de cinétique en fonctionnant à partir de 850 °C jusqu'à 925 °C au lieu de débiter à 700 °C.

Les résultats pour le transfert de chaleur :

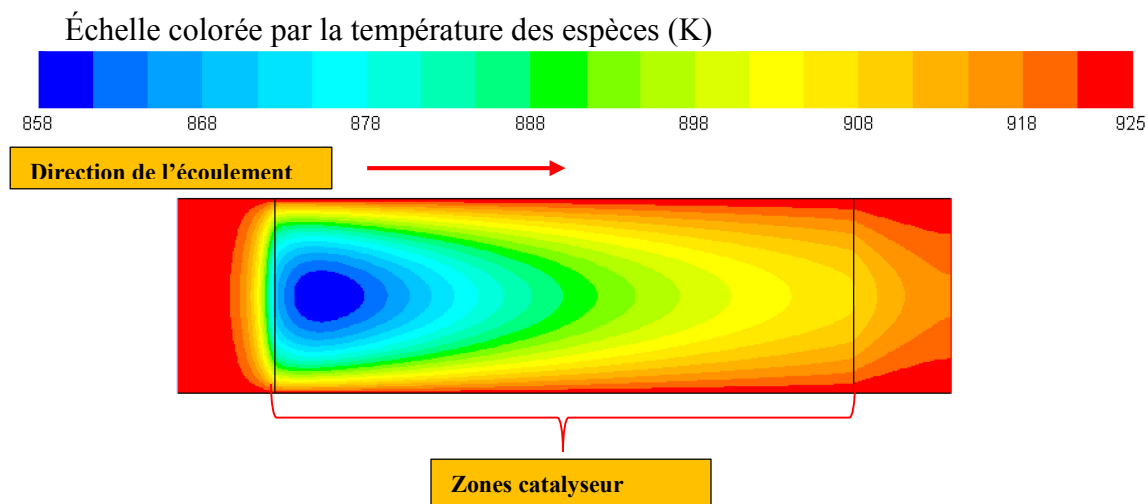


Figure 41 : Résultats CFD montrant le profil de température dans la zone catalyseur de 2 pouces de diamètre

La réaction de reformage à sec est une réaction très endothermique, elle nécessite beaucoup d'énergie. En effet, l'enthalpie de la réaction est de +247 kJ/mole. Dans la figure ci-dessus, on observe qu'il y a un profil de température dans la zone catalyseur. On pourrait dire qu'il y a une

demande importante d'énergie suite à l'endothermicité de la réaction. Par conséquent, le four n'est pas capable de palier à cette demande et de garder la température constante dans cette zone. Cela laisse croire que pour améliorer le transfert de chaleur dans cette zone, il faut réduire le diamètre du réacteur ainsi que d'apporter de l'énergie sous forme électrique directement dans le catalyseur. Une discussion sur la mise à l'échelle va être proposée dans le paragraphe 4.3.3.

Les résultats de la conversion du dioxyde de carbone :

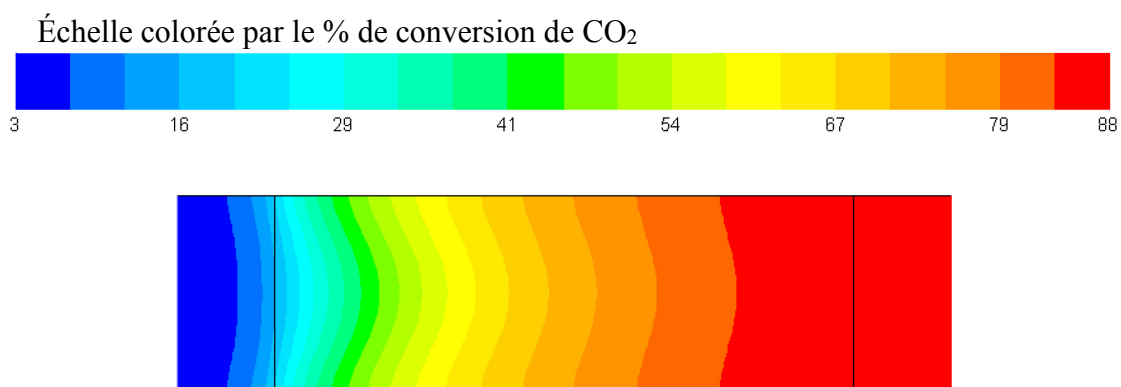


Figure 42 : Résultats CFD de la conversion de CO₂ dans la zone catalyseur ayant un diamètre de 2 pouces

On observe que la conversion augmente au fur et à mesure que l'on avance dans le réacteur. À la sortie on obtient une conversion en dioxyde de carbone égale à 88%. Par comparaison au résultat obtenu expérimentalement (91%), on peut dire qu'il y a une différence de 3%.

5 MISE À L'ÉCHELLE

Pour donner une proposition de mise à l'échelle du réacteur, deux parties vont être discutées dans les paragraphes qui suivent. La première partie va discuter le choix du diamètre. La deuxième tentera de proposer une longueur au prochain réacteur par le moyen d'un nouveau programme Matlab baptisé *scale up* qui utilise les données cinétiques trouvées précédemment.

5.1 Choix du diamètre

Il a été nécessaire de faire une simulation utilisant un diamètre de 1 po et une autre utilisant un diamètre de 3 in. Le maillage, les conditions frontières ainsi que les calculs sont les mêmes que pour le réacteur 2 D, seul le diamètre qui change.

Voici les résultats pour un **réacteur de 1 pouce** :

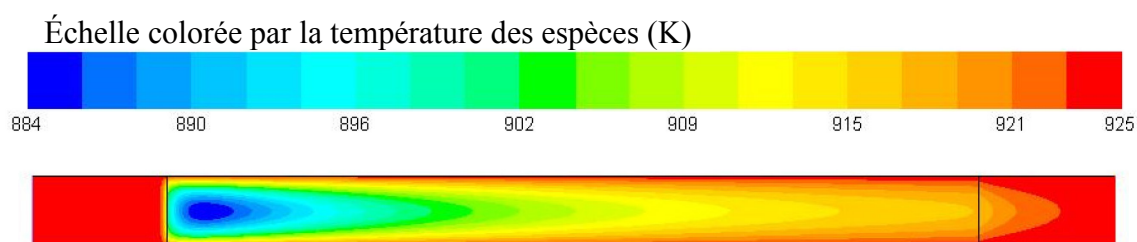


Figure 43 : Résultats CFD du transfert de chaleur dans la zone catalyseur ayant un diamètre de 1 pouce

Voici les résultats pour un **réacteur de 3 pouces** :

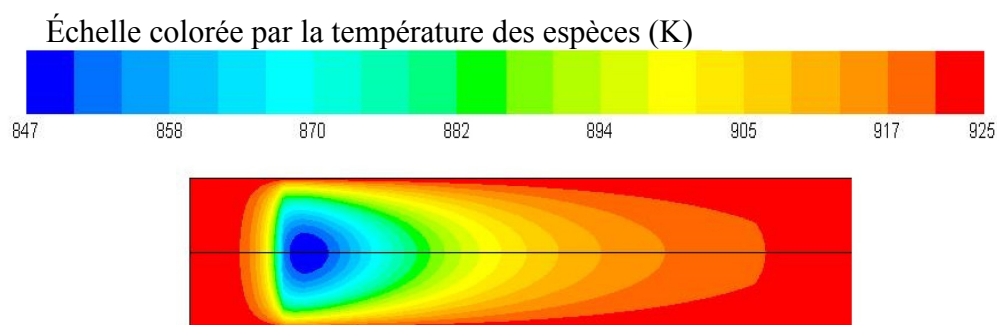


Figure 44 : Résultats CFD du transfert de chaleur dans la zone catalyseur ayant un diamètre de 3 pouces

On observe que même dans les deux cas ajoutés, il y a toujours un profil de température. Toutefois, on peut dire que plus le diamètre est grand, plus le gap de différence est plus élevé. Le tableau 6 indique la plus basse température observée en fonction du diamètre :

Tableau 6 : Tableau indiquant la variation de la température au centre du catalyseur en fonction du diamètre

Diamètre	1 in	2 in	3 in
Température la plus basse (°C)	884	858	847

Théoriquement parlant, il serait judicieux de prévoir un diamètre de 1 pouce pour la mise à l'échelle vu que l'échange de chaleur est meilleur. Toutefois, puisqu'on vise une unité industrielle, pour des raisons d'entretien séquentiel et répétitifs du réacteur, pour des raisons liées à l'espace occupé par le réacteur et pour des raisons de présence de tel tube dans le marché, il est préférable de travailler avec un diamètre de 3 in et de trouver la meilleure configuration d'apporter électriquement, par le moyen d'électrode, l'énergie nécessaire pour garder la réaction plus au moins isotherme.

5.2 Calcul de la longueur

Pour la détermination de la longueur, un programme baptisé *scale up* a été développé. Ce programme permet de faire varier la longueur du réacteur jusqu'à ce que la conversion visée soit atteinte. Il utilise les paramètres cinétiques trouvés avec le programme *reactor fitting* pour le calcul des taux de réactions, des nombres de moles et des conversions. Le digramme qui suit présente le fonctionnement du programme de mise à l'échelle.

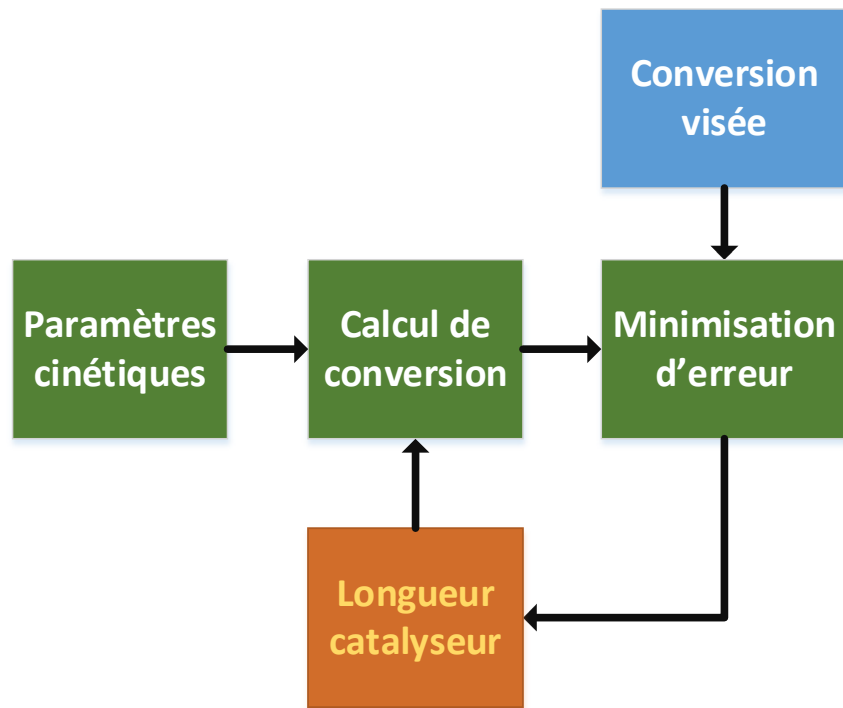


Figure 45 : Séquences de déroulement du programme de mise à l'échelle

Il est à noter que le diamètre du catalyseur a été fixé à 3 in. La conversion de CO₂ visée est de 90% pour des débits de 20, 100, 200 et 400 L/min.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus à différents débits d'alimentation :

Tableau 7 : Longueur du réacteur de reformage en fonction du débit

Débits (L/min)	Longueur du catalyseur (m)
20	0.75
100	3.73
200	7.47
400	14.93

Il est important de noter que si la longueur du réacteur est grande, il serait judicieux de travailler avec plusieurs petits réacteurs en parallèle de telle sorte que le total donne la même longueur calculée.

5.3 Recommandation pour le design

Pour faire le design de la prochaine version du réacteur, il faut tenir compte de la facilité d'opération, d'entretien et des performances économiques et environnementales.

Facilité d'opération et d'entretien : Dans le paragraphe 5.1, le choix du diamètre du réacteur a été fixé à 3 in. Ceci est dans le but de faciliter l'entretien et l'installation et la désinstallation du catalyseur. Il est clair que l'entretien d'un réacteur ayant un diamètre de 3 in serait plus pratique qu'un autre ayant un diamètre plus petit. De plus, il est plus facile de trouver des tubes en inconel 625 en 3 in sur le marché.

Dans le cas où on aurait besoin d'ajouter de l'électricité pour combler l'énergie nécessaire pour garder la réaction isotherme, un réacteur ayant un diamètre de 3 po permettrait facilement d'introduire les électrodes. De même, la surface de contact entre le catalyseur et la plaque de l'électrode sera plus grande.

Performances économiques et environnementales : Dans cette partie, on va parler de trois points essentiels. Le premier point parlera de l'importance d'utiliser un reformage à sec autothermique. Le deuxième point présentera la combustion de biogaz pour l'apport énergétique. Finalement, le dernier point traitera l'utilisation de réacteurs en parallèle.

Pourquoi utiliser le reformage à sec autothermique ? La réponse est simple, c'est de permettre un apport énergétique le plus près possible du catalyseur. C'est une technique connue, elle est utilisée dans le cas du reformage à la vapeur et qui a prouvé son efficacité. Deuxièmement, cette technique permettrait de brûler une partie du méthane pour fournir la chaleur requise. Du point de vue environnemental, ce méthane doit provenir d'une source verte, tel le biogaz. Il est vrai que la combustion du méthane produirait du CO_2 , mais la quantité de CO_2 produite par

combustion est moindre que la quantité de CO_2 alimentée. De même, ce dioxyde de carbone provenant de la combustion de biogaz est biogénique et a moins d'impact sur l'environnement.

Finalement, concernant la configuration du réacteur, il est judicieux de travailler avec des réacteurs en parallèle dans le cas où la longueur du réacteur est élancée (figure 46). Par exemple, pour un débit de 100 L/min, la longueur du lit catalytique est d'environ 3.73 m. On pourrait travailler avec trois réacteurs contenant chacun un lit catalytique de 1.25 m.

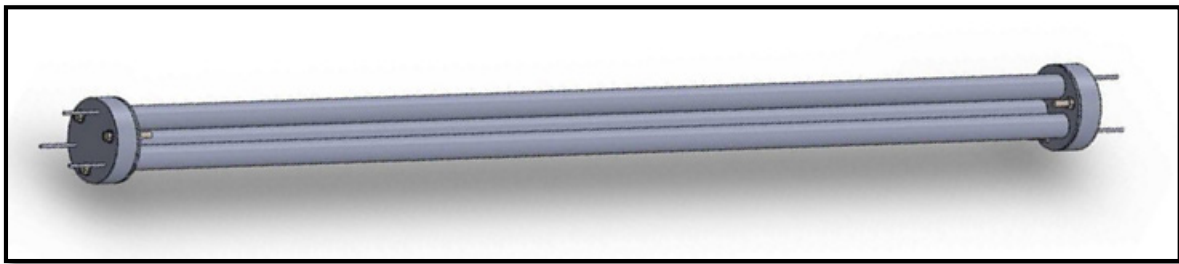


Figure 46 : Design de réacteur à trois conduites parallèles.

6. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les travaux présentés dans ce mémoire de maîtrise sont une contribution au développement des procédés de conversion thermochimique de la biomasse en général et à l'opération de reformage à sec en particulier. Ils présentent les outils mathématiques et informatiques pour la compréhension des phénomènes de transfert de chaleur, de transport des espèces et de la cinétique chimique reliés au reformage à sec. Il en ressort que cette technique est un élément clé dans l'amélioration du rendement et la valorisation des sous-produits du procédé de gazéification. D'abord la conversion en gaz de synthèse peut être grandement améliorée par le reformage du méthane et du CO_2 en présence de la laine d'acier. Cette dernière a fait l'objet d'une technique d'activation qui permet d'obtenir des conversions au-delà de 99%. Un brevet démontrant la procédure d'activation est en cours de rédaction. Le projet a fait l'objet de plusieurs présentations scientifiques sous forme orale et sous forme d'affiches. Il a eu le premier prix Énergia en février 2015 et le premier prix affiche durant le symposium du département de génie chimique de l'UdeS en 2014.

À des fins d'optimisation du réacteur actuel, l'ajout de chicanes dans la zone de mélange a montré une amélioration significative du transfert de chaleur et de la diffusion des espèces. Le modèle CFD a montré qu'on obtient quasiment un mélange équimolaire entre le méthane et le CO_2 et qu'on atteint une température uniforme de 950°C à l'entrée de la zone catalyseur. L'essai de validation a montré que la température désirée a été atteinte à l'entrée du catalyseur pour un débit de 20 L/min. D'autres essais d'optimisation de la conversion sur le même réacteur à haut débit sont en cours de réalisation et sont chapeautés par Ingrid Zamboni, post-doc à la chaire de recherche du Pr Jean-Michel Lavoie.

Par ailleurs, l'étude cinétique vient appuyer ces efforts et donne des solutions intéressantes pour la continuité du projet. De même, elle a permis de déduire les réactions qui peuvent contrôler le reformage à sec du méthane. En effet, pour un catalyseur activé, le craquage du méthane et la réaction de Boudouard dominant la conversion du méthane et du CO_2 . Ces deux réactions ont les énergies d'activation les plus faibles. Selon les résultats des estimations, le craquage du

méthane a une énergie d'activation de 81.3 kJ/mol et la réaction de Boudouard a une énergie d'activation de 41.0 kJ/mol.

Vu que la réaction de reformage à sec est une réaction très endothermique, la modélisation CFD de la zone catalyseur a confirmé la présence d'un profil de température. Une chute de 67°C au centre du catalyseur a été observée pour un diamètre de 2 po. Il serait judicieux pour palier à cette demande énergétique importante d'apporter une source locale d'énergie ou de réduire le diamètre. La première option est meilleure puisqu'on peut apporter de l'énergie sous forme électrique directement dans le catalyseur.

La validation expérimentale de la modélisation de la zone catalyseur a été faite avec l'essai cinétique n°2. Dans cet essai, la variation de la conversion suit la loi d'Arrhenius. On obtient une conversion de 91% en dioxyde de carbone. Le modèle CFD, quant à lui, donne une conversion de 88%. Par conséquent, une différence de 3% entre le modèle et l'expérience.

Par ailleurs, il a été observé que le catalyseur activé s'oxyde plus vite lorsqu'on commence à 700°C et perd ses performances catalytiques à 925°C. Pour remédier à ce problème et pour faire une bonne étude cinétique, il faut prévoir d'autres essais qui commencent à 850°C et qui se terminent à 950°C.

Dans un souci de faciliter l'entretien ainsi que l'installation et la désinstallation du catalyseur, le choix du diamètre du réacteur a été fixé à 3 po. Bien que l'utilisation d'un petit diamètre permettrait un meilleur transfert de chaleur, mais la différence de température au centre du catalyseur n'est pas grande entre un réacteur de 1 po et un réacteur de 3 po. Dans le cas où on aurait besoin d'ajouter de l'électricité pour combler l'énergie nécessaire, un réacteur ayant un diamètre de 3 po, permettrait une grande surface de contact entre le catalyseur et la plaque de l'électrode.

Grâce à l'étude cinétique, la longueur du catalyseur a été choisie pour 4 débits : 20, 100, 200 et 400 L/min. Les longueurs du catalyseur respectives à chaque débit sont de 0.75 ; 3.73 ; 7.47 et 14.93 m. Cette étude nécessite plus d'approfondissement pour réaliser des essais avec des hauts débits. Toutefois, le modèle CFD développé est prêt pour des futures validations.

Dans les travaux futurs visant la mise à l'échelle, il faut privilégier le reformage à sec autothermique. Cette technique permet la combustion d'une partie du méthane pour fournir l'énergie nécessaire à la réaction. De même, il est judicieux de prévoir de travailler avec des réacteurs en parallèle afin d'optimiser l'espace occupé.

LISTE DES RÉFÉRENCES

1. Alavil, M., Sahebdehfar, S., & Yan, Z. (2006). ScienceDirect Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts, *15*, 327–334.
2. Aupretre, F., C. Descorme and D. Duprez (2001). Le vaporeformage catalytique: application a la production embarquee d'hydrogene a partir d'hydrocarbures ou d'alcools. Annales de Chimie Science des Matériaux, Elsevier.
3. Bannari, A., P. Proulx, H. Ménard and C. M. Cirtiu (2008). "Mathematical modeling of the kinetics of phenol electrocatalytic hydrogenation over supported Pd-alumina catalyst." Applied Catalysis A: General 345(1): 28-42.
4. Banville, M., R. Lee, R. Labrecque and J. Lavoie (2013). "Interaction of CO₂/CH₄ With steel WOOL in an electrocatalytic dry reforming reactor." Energy and Sustainability IV: 17.
5. Boomsma, K., Poulikakos, D. (2001). " On the effective thermal conductivity of a three-dimensionally structured fluid-saturated metal foam." International Journal of Heat and Mass Transfer Volume 54, p.746-748.
6. Börjesson, P. et Tufvesson, L. M. (2011). Agricultural crop-based biofuels – resource efficiency and environmental performance including direct land use changes. Journal of Cleaner Production, volume 19, numéro 2–3, p. 108-120.
7. Brungs, A. J., A. P. York and M. L. Green (1999). "Comparison of the group V and VI transition metal carbides for methane dry reforming and thermodynamic prediction of their relative stabilities." Catalysis letters 57(1-2): 65-69.
8. Chattanathan, S. A., Adhikari, S., & Taylor, S. (2012). Conversion of carbon dioxide and methane in biomass synthesis gas for liquid fuels production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 18031–18039.
9. Chornet, E., & Lynch, D. (2011). From biomass-rich residues into fuels and green chemicals via gasification and catalytic synthesis. *Energy and Sustainability*, 143.
10. Cnuced."Le secteur des produits de base", [en ligne]. <http://r0.unctad.org/infocomm/francais/gaz/marche.htm> (page consultée le 04 mars 2014).
11. Damien, A. (2008). La biomasse énergie: définitions, ressources, usages, Dunod.

12. De Groote, A. M. and G. F. Froment (1996). "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas." *Applied Catalysis A: General* 138(2): 245-264.
13. Dixon, A. G., M. Ertan Taskin, E. Hugh Stitt and M. Nijemeisland (2007). "3D CFD simulations of steam reforming with resolved intraparticle reaction and gradients." *Chemical Engineering Science* 62(18): 4963-4966.
14. EIA "Price of U.S. Natural Gas Exports", [en ligne]. <http://www.eia.gov/dnav/ng/hist/n9130us3m.htm> (page consultée le 14 septembre 2015)
15. Er-Rbib, H., Bouallou, C., & Werkoff, F. (2012). Production of synthetic gasoline and diesel fuel from dry reforming of methane. *Energy Procedia*, 29, 156–165.
16. Fan, M.-S., A. Z. Abdullah and S. Bhatia (2011). "Hydrogen production from carbon dioxide reforming of methane over Ni - Co/MgO - ZrO₂ catalyst: Process optimization." *international journal of hydrogen energy* 36(8): 4875-4886.
17. Ferreira-Aparicio, P., I. Rodroguéz-Ramos, J. Anderson and A. Guerrero-Ruiz (2000). "Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts." *Applied Catalysis A: General* 202(2): 183-196.
18. Fischer, F., R. Lessing and H. Borns (1925). The conversion of coal into oils, E. Benn Limited.
19. Foundry lexicon "Boudouard equilibrium", [en ligne]. http://www.giessereilexikon.com/en/foundry-lexicon/?tx_contagged%5Bsource%5D=default&tx_contagged%5Buid%5D=4705&cHash=182ed4f3828d268da53ae9caf4eefd96 (page consultée le 15 décembre 2015)
20. Gaur, S. (2011). Dry Reforming of Methane on Rhodium and Nickel Substituted Pyrochlore Catalysts, University of Missouri.
21. Home Hardware "Bulldog steel wool", [en ligne]. http://www.homehardware.ca/en/rec/index.htm/Paint-D%C3%A9cor/Painting-Supplies/Paint-Applicator-Acc/Sandpaper-Steel-Wool/Steel-Wool/16-Pack-00-Steel-Wool-Pads/_/N-1z13zw7/R-I1665157 (page consultée le 07 août 2015)
22. Hu, Y. H. and E. Ruckenstein (2004). "Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming." *Advances in Catalysis* 48: 297-345.

23. Khoshtinat, M. N, and Amin N.A.S (2011) "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation" *Fuel Processing Technologie* 92: 678-691.
24. Labrecque, R. and J.-M. Lavoie (2011). "Dry reforming of methane with CO₂ on an electron-activated iron catalytic bed." *Bioresource Technology* 102(24): 11244-11248.
25. Laosiripojana, N., W. Sutthisripok and S. Assabumrungrat (2005). "Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation." *Chemical Engineering Journal* 112(1): 13-22.
26. Lavoie, J.-M. (2014). Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. *Frontiers in Chemistry*, 2(November), 1–17.
27. Luengnaruemitchai, A., & Kaengsilalai, A. (2008). Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 144(1), 96–102.
28. Lyubovsky, M., S. Roychoudhury and R. LaPierre (2005). "Catalytic partial "oxidation of methane to syngas" at elevated pressures." *Catalysis letters* 99(3-4): 113-117.
29. Muraza, O., & Galadima, A. (2015). A review on coke management during dry reforming of methane. *International Journal of Energy Research*, 39(9), 1196–1216.
30. Nonamm P. Myung-June, P. Seung-Chan, B. Kyoung-Su, H. Yun-Jo, L. Geunjae, K. Hae-Gu, P. Ki-Won, J.(2013). "Modeling and optomization of the mixed reforming of methane: Maximizing CO₂ utilisation for non-equilibrated reaction". *Journal of FUEL* 115 (2014) 357–365.
31. Olsbye, U., O. Moen, Å. s. Slagtern and I. M. Dahl (2002). "An investigation of the coking properties of fixed and fluid bed reactors during methane-to-synthesis gas reactions." *Applied Catalysis A: General* 228(1): 289-303.
32. Pachauri, R. K., Meyer, L., Van Ypersele, J.-P., Brinkman, S., Van Kesteren, L., Leprince-Ringuet, N., & Van Boxmeer, F. (2014). Climate Change 2014 Synthesis Report The Core Writing Team Core Writing Team Technical Support Unit for the Synthesis Report. Russian Federation), Hoesung Lee (Republic of Korea) Scott B. Power (Australia) N.H. Ravindranath (India).
33. Pakhare, D., & Spivey, J. (2014). A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 43-.

34. Paripatyadar, S. a. (1990). Carbon Dioxide Reforming of Methane with Supported Rhodium.
35. Rakib, A. (2012). Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique, Université du Littoral Côte d'Opale.
36. Richardson, J. and S. Paripatyadar (1990). "Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium." *Applied Catalysis* 61(1): 293-309.
37. Ross, J. R. H. (2005). Natural gas reforming and CO₂ mitigation. *Catalysis Today*, 100(1-2), 151–158.
38. Rostrup-Nielsen, J. R. and Bak Hansen (1993). J-H. "CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals" *Journal of Catalysis* 144: 38-49.
39. Rostrup-Nielsen, J. R. (2000). New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, 63(2-4), 159–164.
40. ScienceNotes “ Periodic Table Wallpaper with Black Background”, [en ligne]. <http://sciencenotes.org/periodic-table-wallpaper-2/> (page consultée le 15 juillet 2015).
41. Shishido, T., M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase and K. Takehira (2001). "CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors." *Catalysis letters* 73(1): 21-26.
42. Sierra Gallego, G. n., F. Mondragon, J.-M. Tatibouet, J. l. Barrault and C. Batiot-Dupeyrat (2008). "Carbon dioxide reforming of methane over La₂NiO₄ as catalyst precursor "Characterization of carbon deposition." *Catalysis Today* 133: 200-209.
43. Stoukov Alexei “Avantages des différents types de maillages”, [en ligne]. <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/projnum/content/g17-2012/avantages-des-differents-types-de-maillages> (page consultée le 17 décembre 2015).
44. Tsakoumis, N. E., M. Ronning, O. Borg, E. Rytter and A. Holmen (2010). "Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review." *Catalysis Today* 154(3-4): 162-182.
45. van Vliet, O. P. R., A. P. C. Faaij and W. C. Turkenburg (2009). "Fischer - Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis." *Energy Conversion and Management* 50(4): 855-876.

46. Wang, S., G. Lu and G. J. Millar (1996). "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art." *Energy & Fuels* 10(4): 896-904.
47. Yu, X., N. Wang, W. Chu and M. Liu (2012). "Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites." *Chemical Engineering Journal*.

ANNEXE A – Courbes de calibration du GC

Courbes de calibration

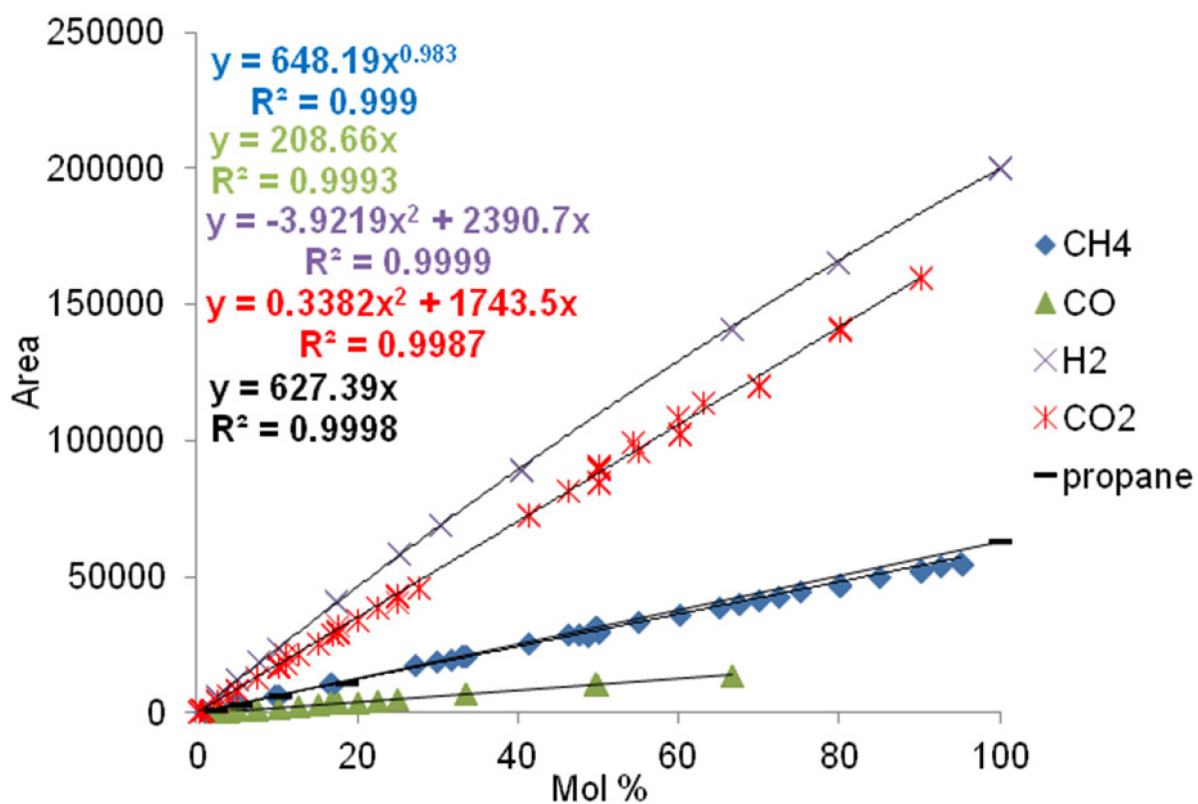


Figure 47 : Courbes de calibration du GC

ANNEXE B – Diagramme de chaudron

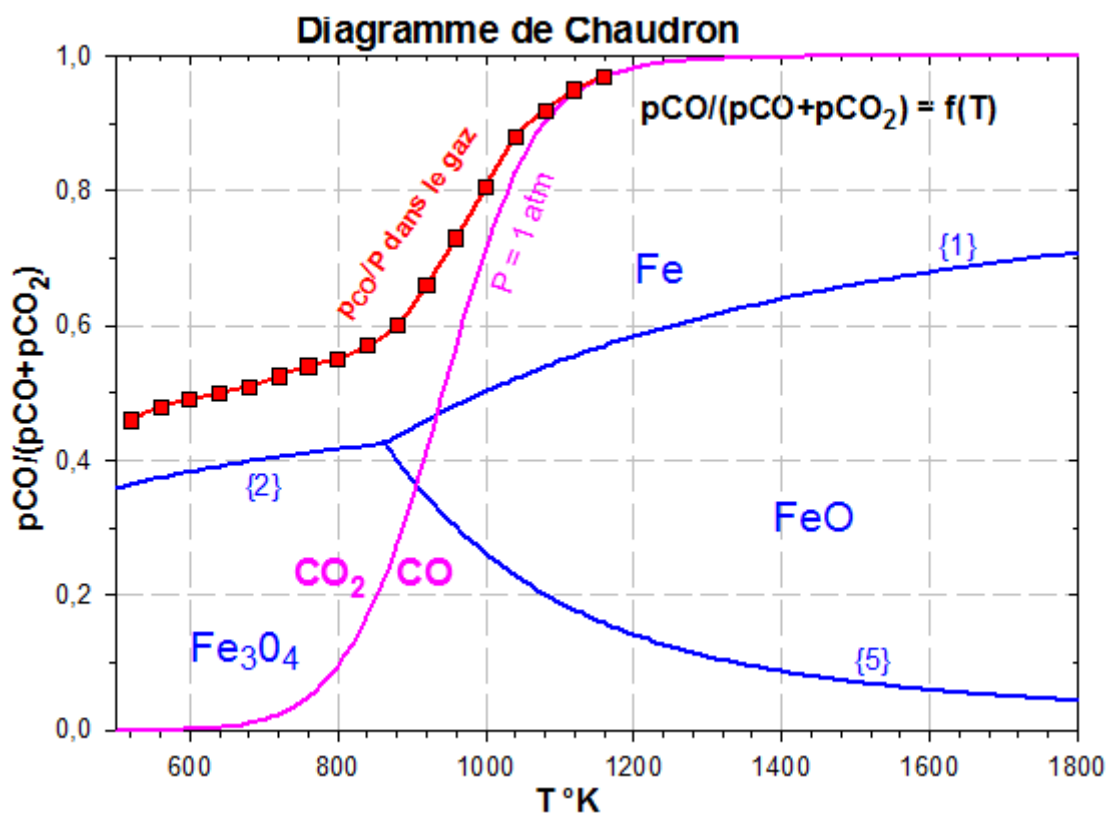
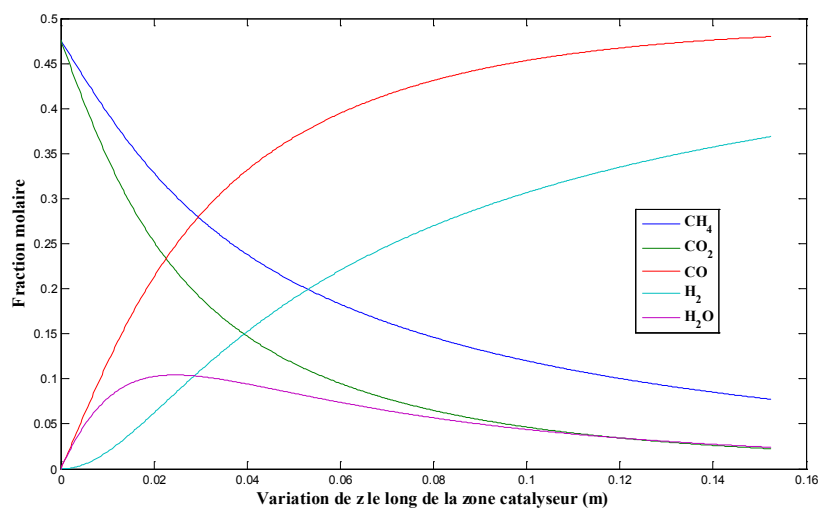


Figure 48 : Diagramme de Chaudron

ANNEXE C – Évolution des concentrations dans la zone catalyseur

**Catalyseur
activé**



**Catalyseur
non activé**

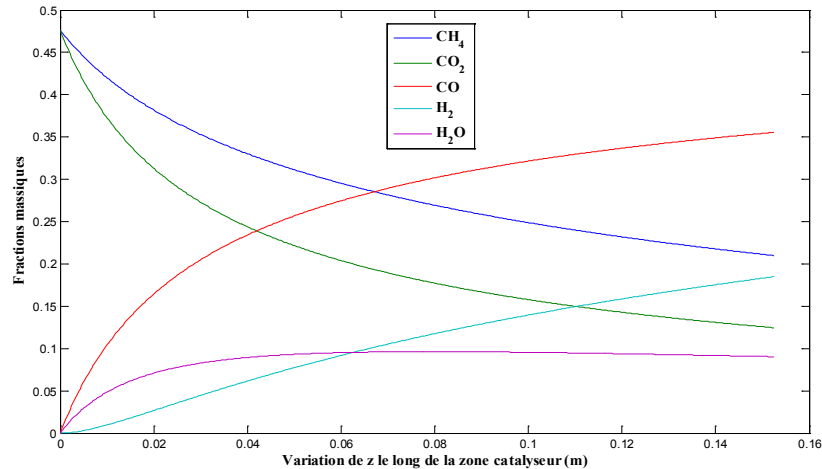


Figure 49 : Évolution des concentrations des espèces dans la zone catalyseur. En haut catalyseur activé. En bas catalyseur non activé

ANNEXE D – Bilan énergétique de la réaction de reformage en fonction du débit

Tableau 8 : Énergie nécessaire pour la réaction de reformage à sec en fonction du débit incluant la partie électrique

/min	Chaleur totale (W)	30% chaleur totale (W)	V (V)	I (A)
2	236.50	70.95	3	23.65
4	473.01	141.90	3	47.30
6	709.51	212.85	3	70.95
8	946.02	283.81	3	94.60
10	1182.52	354.76	3	118.25
12	1419.03	425.71	3	141.90
14	1655.53	496.66	3	165.55
16	1892.03	567.61	3	189.20
18	2128.54	638.56	3	212.85
20	2365.04	709.51	3	236.50
40	4730.09	1419.03	3	473.01

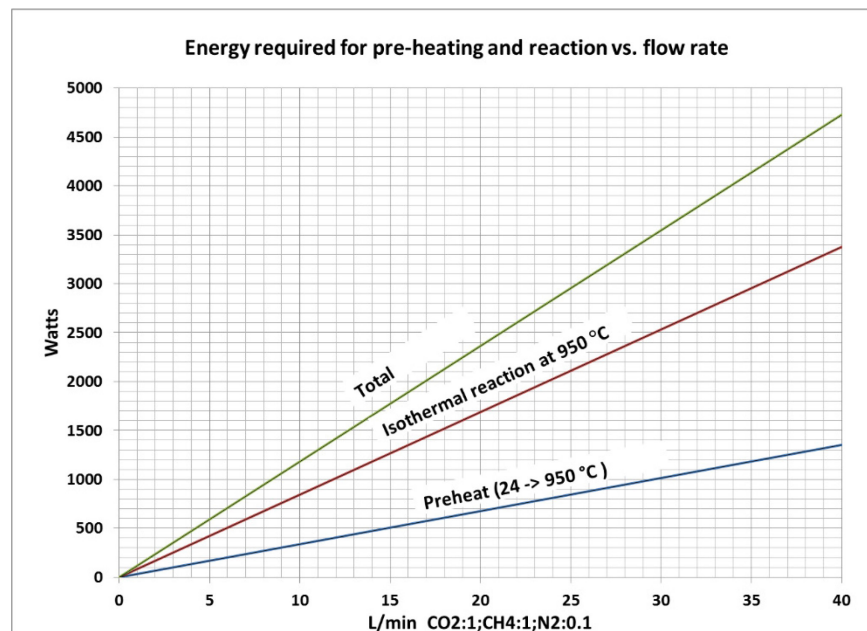


Figure 50 : Énergie nécessaire pour la réaction de reformage à sec en fonction du débit.